**Jahrgang III** **Heft 5/10**
1925 Seite 65—160

# MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger.**
Eigentümer und Herausgeber: **Ing. J. Hellmann.**

Redaktion und Administration: **Wien, XIX./$_2$ Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGES (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. Feigl (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Wien), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Prof. G. KLEIN (Wien), Prof. Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Dozent L. KOFLER (Wien), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDI (Göttingen).

Inhalt:

**Originalabhandlungen:**

| | Seite |
|---|---|
| L. van Itallie und A. J. Steenhauer: Mikrochemische Reaktionen zur Erkennung von p. Oxyphenylaethylamin (Tyramin) und β Imidazolylaethylamin (Histamin) | 65 |
| Priv.-Doz. Dr. Adolf Mayrhofer: Die Anwendungsmöglichkeiten qualitativer mikrochemischer Reaktionen bei der Untersuchung tierischer Organe | 68 |
| I. M. Kolthoff: Zur Mikrotitration von Jodid | 75 |
| L. Rosenthaler, Bern: Kleine mikrochemische Beiträge | 80 |
| F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie. II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912 | 84 |
| III. Die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1913 und 1914 | 92 |
| A. Benedetti-Pichler: Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924 | 117 |

Mit 12 Illustrationen.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII Stiftgasse 21

## Originalabhandlungen.

# Mikrochemische Reaktionen zur Erkennung von p. Oxyphenylaethylamin (Tyramin) und ß Imidazolylaethylamin (Histamin).

Von L. van Itallie und A. J. Steenhauer.
(Aus dem pharmazeutischen Laboratorium der Universität Leiden.)
(Mit 10 Abbildungen.)

Man hat öfters unter den Abbaustoffen der Eiweißsubstanzen von Pflanzen und Tieren p. Oxyphenylaethylamin und β Imidazolylaethylamin gefunden. Die erste Substanz entsteht durch Decarboxylierung des Tyramins, letztere auf gleiche Weise aus Histidin. Beide Stoffe geben in qualitativer Hinsicht ungefähr gleiche physiologische Reaktion auf den Uterus eines Meerschweinchens, welche Reaktion zu ihrer Ermittlung bzw. Untersuchung dienen kann.

Auch durch Anwendung mikrochemischer Reaktionen kann man zum gleichen Ziel gelangen, wie sich aus der folgenden Uebersicht ergibt. Die hier mitgeteilten Reaktionen wurden erhalten bei Lösungen, welche vom Hydrochlorid des Tyramins respektive vom sauren Phosphat des Histamins 1% enthielten. Die meisten Reaktionen treten aber noch bei größerer Verdünnung ein, so daß ein Minimum an Material genügend ist, um Gewißheit zu bekommen.

### p. Oxyphenylaethylamin. (Tyramin.)

**Pikrinsäure.**

Schwach gelbe Nadeln und Prismen, mit schiefer Auslöschung, die teilweise zu Rosetten verbunden sind.

**Platinchlorid.**

Schwach gelbe Prismen und Platten, öfters sechsseitig mit gerader Auslöschung.

**Platinchlorid und Natriumjodid.**

Wird in der Lösung erst ein wenig Natriumjodid und dann

### β Imidazolylaethylamin. (Histamin.)

Schwach gelbe Nadeln, die fast alle zu verzweigten Federbüscheln verwachsen sind.

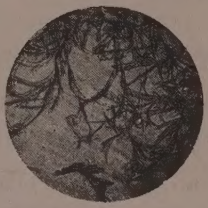
Gelbe, schief auslöschende Prismen, die sehr groß werden können. Das Eintreten der Reaktion kann durch Zusatz von Weingeist oder Reiben mit einem Platindraht gefördert werden.

Unter denselben Bedingungen gibt Histamin kleine, braunschwarze Prismen, die auch wie Rauten auftreten können.

1

Pikrat.

2

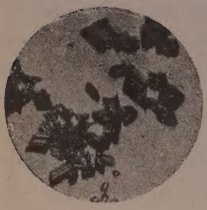


Pikrat.

3

Chloroplatinat.
(Dunkelfeld Beleuchtung.)

4

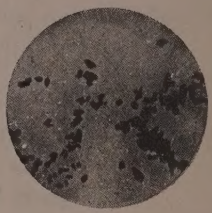


Chloroplatinat

5

Jodoplatinat.

6

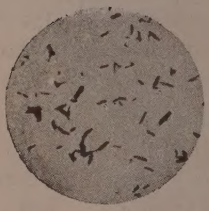


Jodoplatinat.

7

Jodobismutit.

8

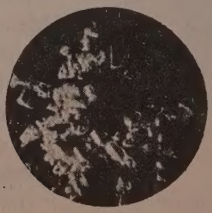


Jodobismutit.

9

Phosphorwolframat.
(Dunkelfeld Beleuchtung.)

10



Silicowolframat.
(Dunkelfeld Beleuchtung.)

Tyramin: Figuren 1, 3, 5, 7, 9. Histamin. Figuren 2, 4, 6, 8, 10.

Die photographischen Aufnahmen sind vom Instituts-Mechaniker Herrn J. J. Stol gemacht.

Platinchlorid gebracht, dann entstehen große, braun-violette, dichroitische Prismen, welche zu Sternen und fächerförmigen Sträußen vereint sind. Daneben kommen nadelförmige Kristalle vor.

Kaliumwismutjodid und wenig Salzsäure.

Große, gerade auslöschende Prismen von rot-oranger Farbe, die meist zu Garben und Sternen vereint sind. Die Kristalle bilden sich meistens erst nach einiger Zeit.

Phosphorwolframsäure.

Anfänglich treten Tropfen auf, welche alsbald in blumenkohlartigen Warzen und schließlich in sternförmig gruppierte rautenförmige Platten übergehen. Die isolierten Rauten gleichen in mancher Hinsicht den Cholestolkristallen; wie bei diesen fehlt öfters ein Winkel und sind die Kristalle treppenförmig angeschnitten.

Die Kristalle zeigen sehr schöne Polarisationsfarben und gerade Auslöschung.

Gerade auslöschende, rot-orange Prismen, die augenblicklich entstehen. Die Prismen sind kleiner wie die der entsprechenden Tyramin - Verbindung und nie zu Garben und Sternen vereint.

Silicowolframsäure.

Anfänglich ein feinkörniger, weißer Niederschlag, welcher sich nach einiger Zeit in gut gebildete Prismen und Rauten mit schiefer Auslöschung verwandeln.

# Die Anwendungsmöglichkeiten qualitativer mikrochemischer Reaktionen bei der Untersuchung tierischer Organe.

Von Priv.-Doz. Dr. Adolf Mayrhofer,
Assistent am pharmakognostischen Institut der Universität in Wien.

Die Erfolge, die der Mikrochemie durch ihre verfeinerten Methoden auf den verschiedensten Gebieten naturwissenschaftlicher Forschung beschieden waren, lassen es als selbstverständlich erscheinen, daß das Interesse für diese Arbeitsrichtung von Tag zu Tag zunimmt. Sind auch auf manchem Gebiete noch spärliche Erfahrungen über die Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Richtung in der Literatur zu finden, so sind doch bereits die Vorzeichen vorhanden. Fast Neuland für die Auswertung mikrochemischer Arbeitsweise sind jene naturwissenschaftlichen Forschungsdisziplinen, deren Hauptaufgabe darin gelegen ist, bei der Untersuchung tierischer bzw. menschlicher Organe die Zusammensetzung und den Aufbau derselben einerseits in morphologischer, andererseits auch in physiologisch-chemischer Richtung zu ergründen. Bei einem großen Teil dieser Untersuchungen wäre als ideales Endziel die Durchführungsmöglichkeit der Reaktionen im mikroskopischen Schnitte und dadurch die Möglichkeit der Erforschung des chemischen Mechanismus des Werdeganges und der Veränderung lebenswichtiger Inhaltsstoffe in der Zelle oder im Zellverbande zu bezeichnen. Von einer Zoomikrochemie im eigentlichen Sinne des Wortes kann jedoch derzeit noch nicht die Rede sein. Erst gründliche systematische Studien können hier Klarheit über die Anwendungsmöglichkeiten der qualitativen mikrochemischen Methodik bringen. Die Fragestellungen, die dabei an den Experimentator herantreten, sind naturgemäß von Fall zu Fall verschieden. Die hiebei in Betracht kommenden prinzipiellen Gesichtspunkte lassen sich ganz allgemein in folgender Weise gliedern. Es handelt sich entweder um den Nachweis einer bestimmten Substanz in der Zelle oder im Zellverbande unter gleichzeitiger Lokalisationsermittlung, oder um den Nachweis der chemischen Verbindung ohne Rücksichtnahme auf die Lokalisation in bestimmten Gewebspartien, wohl aber unter Berücksichtigung bestimmter Organe oder von Teilen derselben. In diesen Fällen haben wir wieder zu unterscheiden, ob es sich handelt, größere

Mengen der fraglichen Substanz oder nur Spuren derselben aufzufinden. Das Haupterfordernis für das Gelingen der Reaktion ist in allen diesen Fällen in erster Linie ihre Leistungsfähigkeit, worunter ich einerseits deren Empfindlichkeit, bzw. Erfassungsgrenze — im Sinne Feigls[1] — andererseits deren Eindeutigkeit verstehen möchte. Als weitere Eventualität ist dann die Anwendungsmöglichkeit der in Betracht kommenden Mikroreaktion zu erwägen. In diesem Punkte macht sich der gewaltige Unterschied der in der allgemeinen Mikrochemie und in der angewandten Mikrochemie auf pflanzliche oder tierische Organe zu wählenden Untersuchungstechnik besonders geltend. Die allgemeine Mikrochemie rechnet bei ihren Untersuchungen mit dem Nachweis einer homogenen, einheitlichen Substanz, sei es in fester Form oder auch in Lösung. Für diese Richtung kommt daher hauptsächlich nur der Begriff der praktischen Empfindlichkeit im obigen Sinne in Betracht. Die auf diesem Wege gefundenen Werte auf das Gebiet der mikrochemischen Untersuchung pflanzlicher und tierischer Organe angewendet, beweisen aber wenig, nachdem wir es in diesen Fällen nicht mit homogenem, sondern inhomogenem Untersuchungsmaterial zu tun haben. Selbst wenn wir den Zellverband als homogen annehmen würden, so könnte der Nachweis einer bestimmten Substanz in der einzelnen Zelle erst bei verhältnismäßig hohen Prozentsätzen bei Voraussetzung der in der Literatur niedergelegten Empfindlichkeiten erbracht werden. Für den Nachweis von Mengen, die $^1/_{100}$ % nicht überschreiten, müßten ganze Zellverbände zur Untersuchung herangezogen werden. Ob aber dann bei einer diffusen Verteilung von ganz geringen Mengen auf eine große Oberfläche der Nachweis noch gelingen wird, ist auf Grund rein chemisch-physikalischer Ueberlegungen wohl zweifelhaft. Liegt doch gerade in der Verdünnung, selbst im homogenen Material, die Hauptschwierigkeit des mikrochemischen Nachweises, denn Höchstempfindlichkeiten sind gewöhnlich nur durch Reaktionen von festen Körpern auf Lösungen oder umgekehrt zu erreichen. Als Beispiel sei eine der empfindlichsten mikrochemischen Reaktionen, der Nachweis des Eisens als Berlinerblau, des Näheren erläutert. In der Literatur wird als Empfindlichkeitsgrenze 0,002 $\gamma$ Fe angegeben. Angenommen den einfachsten Fall, eine würfelförmige Zelle von 30 $\mu$ Kantenlänge habe aufgerundet einen Kubikinhalt von 30.000 $\mu^3$. Das spezifische

[1] F. Feigl: Tüpfel und Farbenreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden. Mikrochemie, 1923. Seite 4 bis 20.

Gewicht der Zelle samt Inhalt als 1 angenommen, würde ein Gewicht von 0,03 γ ergeben. Diese Zelle müßte also, um das Eisen noch nachweisen zu können, mindestens 0,002 γ Eisen, also rund 10% enthalten oder aber es müßten entsprechend große Zellkomplexe zur Untersuchung herangezogen werden, um die Schwelle der Empfindlichkeit zu erreichen. Es gelingt bekanntlich anstandslos, in einem größeren Gewebsschnitte von Senfsamen Eisen nachzuweisen, obwohl darinnen nur ungefähr 0,005 — 0,1% enthalten sind. Es würde nach rechnerischer Ermittlung bei 0,01% Fe ein Gewebsschnitt von 5 mm Länge, 2 mm Breite und 0,003 mm Dicke bei homogenem Material genügen, ob aber bei diffuser Verteilung in dem Zellkomplex bei gleichzeitiger Gegenwart anderer Stoffe die Reaktion noch ausgelöst werden kann, ist experimentell nicht bewiesen. Tatsächlich wird das sogenannte nicht maskierte Eisen nur an bestimmten Stellen des Gewebes — wo es wahrscheinlich gespeichert vorliegt — als Berlinerblau gefunden.

Diese Reaktion im Zellverbande der Pflanze besitzt in gewisser Beziehung große Aehnlichkeit mit einer verfeinerten mikrochemischen Methode, nämlich der Gespinstfaserfärbung. Dabei ist das Reagenz oder umgekehrt das Untersuchungsmaterial durch Eindunsten auf eine möglichst kleine Oberfläche verteilt und wirkt nun das Untersuchungsmaterial oder umgekehrt das Reagenz der Wahl in gelöstem Zustande auf den festen Körper ein. Durch freiwilliges Verdunsten des Tropfens wird die Lösung immer konzentrierter und werden dadurch auch die Bedingungen für den Reaktionsverlauf entsprechend günstigere. Wie bedeutend dadurch die Empfindlichkeiten gesteigert werden können, zeigen die Versuche Emichs mit Lackmusseide. Es wurden von genanntem Forscher beim Nachweis saurer oder alkalischer Reaktion Empfindlichkeiten von 0,0005 γ — 0,0003 γ erreicht. Noch höhere Empfindlichkeiten bis 10 — 6 γ wurden bei Färbungsreaktionen, wie z. B. auf Ligninsubstanzen, Fett, Zellulose, Eiweiß festgestellt. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß gerade diejenigen Reaktionen, bei denen die Auslösung derselben durch Einwirkung von fester und flüssiger Phase auf engbegrenztem Raume bedingt wird, für mikrochemische Zwecke gute Dienste leisten können, vorausgesetzt, daß auch eine gewisse Eindeutigkeit der Reaktion damit verbunden ist.

Diese Erscheinungen wurden in der mikroskopischen Technik als Färbungsmethoden bereits ausgewertet. Unter Berücksichtigung des Momentes, daß Farbstoffe auf Grund ihrer basischen oder

sauren Eigenschaften Differenzierungen bestimmter Substanzen ermöglichen, wurde auch bereits versucht, Gesetzmäßigkeiten in diese Technik zu bringen, um auf diese Weise verschiedene Gruppen besonders von Eiweißarten in den nach ganz bestimmten Normen angefärbten Gewebsschnitten auffinden zu können. Es sei in dieser Beziehung nur auf die Veröffentlichungen von Unna[2] und Keller[3] hingewiesen. Der scheinbaren Verfeinerung der Empfindlichkeit bei Fällungsreaktionen, die nach dem Prinzipe der Gespinstfaserfärbung durchgeführt werden, sind aber ebenfalls verhältnismäßig enge Grenzen gezogen, besonders in Fällen, wo das zur Beobachtung vorliegende Gewebselement für sich bereits mikroskopisch sehr klein ist. Allerdings stehen auch hier noch Versuche aus, inwieweit die auf experimentellem Wege für den Lösungstropfen im homogenen Material ermittelten Empfindlichkeitsgrenzen auch für inhomogenes Material Gültigkeit haben. Als Beispiel für eine Untersuchung, deren Ergebnis bereits aus theoretischen Erwägungen abzulehnen ist, möchte ich den Nachweis von Jod im Zellkern nach Justus[4] anführen. Ohne auf die verschiedenen Operationen zum Nachweis des Jods als Quecksilberjodid näher einzugehen, bieten die rein theoretischen Ueberlegungen genug Anhaltspunkte, die Richtigkeit der gefundenen Resultate zu bezweifeln. Angenommen, der Zellkern hätte einen Durchmesser von 5 $\mu$, also einen Rauminhalt von 65.45 $\mu^3$, so wird auf 100 $\mu^3$ aufgerundet und das spezifische Gewicht als 1 angenommen, das Gewicht dieser Kugel 10 $^{-4}_{\gamma}$ betragen. Dieselbe Kugel aus reinem Jodkalium (spez. Gewicht = 3) hätte ein Gewicht von $3 \times 10^{-4}_{\gamma}$ und einen Jodgehalt von $2{,}3 \times 10^{-4}_{\gamma}$ Jod. Die praktische Empfindlichkeit der mikrochemischen Jodfällung beträgt nach Behrens als Silberjodid $1{,}7 \times 10^{-2}_{\gamma} = 0{,}17\,\gamma$ Jod, als Quecksilberjodid $2 \times 10^{-1}_{\gamma} = 0{,}2\,\gamma$ Jod. Mit diesen Empfindlichkeiten ist es daher ausgeschlossen, im Zellkern das Jod unter den oben angedeuteten Voraussetzungen nachzuweisen, selbst wenn derselbe aus reinem

---

[2] P. G. Unna: Chromolyse, Sauerstofforte und Reduktionsorte. Abderhalden: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2

[3] Keller: Die Elektropolarität histologischer Farbstoffe.

[4] Justus: Ueber den physiologischen Jodgehalt der Zelle. Virchows Arch. 1902, CLXX, Seite 501.

Jodkali bestehen würde. Bei der Voraussetzung aber, daß der Jodgehalt des Zellkernes über einige Prozent nicht hinausgehen dürfte, würde selbst die theoretische Empfindlichkeit nicht mehr zuverlässig sein, eine positive Reaktion auszulösen. Zur Erreichung der theoretischen Empfindlichkeit nehmen wir an, daß ein einziger Kristallwürfel von Quecksilberjodid mit einer Kantenlänge von 1 $\mu$ zur mikroskopischen Erkennung genügen würde. Dieser Würfel hat ein Gewicht (spez. Gewicht für Quecksilberjodid = 6,2) von $6{,}2 \times 10^{-6}$ $\gamma$ und einen Jodgehalt (56%) von $3{,}4 \times 10^{-6}$ $\gamma$ Jod. Diese Jodmenge wäre unter obigen Voraussetzungen eben noch erkennbar, wobei allerdings die in Lösung gebliebene Menge Quecksilberjodid vernachlässigt wurde. Bei der Annahme, daß der Zellkern 1% Jod enthalte, würde der Jodgehalt desselben auf $2{,}3 \times 10^{-6}$ $\gamma$ Jod sinken. Dieser Wert ist bereits kleiner als die berechnete theoretische Empfindlichkeit ($3{,}4 \times 10^{-6}$ $\gamma$ Jod). Es ist daher auf Grund dieser Ueberlegungen vorauszusehen, daß ein mikrochemischer Jodnachweis im Zellkern, wie ihn Justus nach seiner Methode zu erbringen versucht hatte, einer strengen Kritik nicht standhalten konnte. Es haben auf eingehende Versuche durch Babiy[5] die Haltlosigkeit der Justus'schen Beobachtungen, daß Jod als fast ständiger Bestandteil des Zellkernes aufzufassen sei, auch experimentell bewiesen. Der Umstand, daß wir bei der mikrochemischen Untersuchung tierischer Organe inhomogene Massen von oft sehr kompliziertem Bau vor uns haben, erschwert auch die Auswertung der zweiten Forderung, die der Mikrochemiker an die anzuwendende Reaktion zu stellen hat, nämlich die der Eindeutigkeit, sei es in bezug auf den Nachweis einer ganz bestimmten Substanz an sich oder aber zugleich auch auf deren Lokalisation. Als Beispiel sei der Nachweis des Kaliums im Schnitte als Kaliumkobaltnitrit herangezogen. Ist auch die Reaktion an sich sehr empfindlich, so ist doch bezüglich der Eindeutigkeit derselben zu bemerken, daß auch Ammonsalze sowie Kreatin mit diesem Reagenz Niederschläge geben. Quergestreifte Muskelfasern enthalten aber Kreatin und es könnte also in diesem Falle Kalium durch die Fällung des Kreatins vorgetäuscht werden.

---

[5] I. Babiy: Ueber das angeblich konstante Vorkommen von Jod im Zellkern. Ber. d. deutsch. bot. Gesellschaft, 1913, Seite 35.

Gerade bei der mikrochemischen Untersuchung von Geweben tritt auch die bereits angedeutete Forderung der Lokalisationsermittlung sehr stark in den Vordergrund. Diese Frage stößt aber bei den mikrochemischen Reaktionen, deren Auslösung durch Kristallfällung bewirkt wird, meist dadurch auf Schwierigkeiten, daß dieselben diffuser Natur sind. Dabei wird die nachzuweisende Substanz zum mindesten teilweise gelöst, diffundiert mehr oder weniger durch die Zellmembran und die Fällung findet dadurch nicht nur in der Zelle selbst, sondern auch im ganzen Bereich des Diffusionsfeldes statt. Ein deutlicher Beweis für die in dieser Art nicht vollkommen exakte Lokalisationsermittlung ist die häufig auftretende Erscheinung, daß die sich langsam entwickelnden Kristalle eine Größe erreichen können, die die Dimensionen der einzelnen Zelle übertreffen. Wir können daher je nach der Anhäufung in verschiedenen Regionen des Zellverbandes nur von einer annähernden Lokalisationsermittlung sprechen, wobei auch hier Strömungen bei der Diffusion die Anhäufung an anderen Orten als den ursprünglichen bewirkt und die Eindeutigkeit des Bildes getrübt haben können. Die Empfindlichkeit der Reaktion gestattet aber nur Mengen nachzuweisen, die mindestens die Empfindlichkeitsschwelle übertreffen. Bei positivem Ausfall der Reaktion können wir daher schließen, daß bereits größere Mengen vorhanden sind, während ein negatives Resultat keinerlei Schlüsse bezüglich der Anwesenheit oder Abwesenheit der nachzuweisenden Substanz in dem untersuchten Gewebe zu fällen gestattet. Für die Lokalisationsermittlung kommen daher besonders Fällungen oder Färbungen nach dem Prinzipe der Gespinstfaserfärbung in Betracht. Außer den in der mikroskopischen Technik verwendeten Färbungsmethoden liegt aber für dieses Gebiet nur wenig Beobachtungsmaterial vor, und auch bei diesem finden sich keine genauen Angaben über systematische Beobachtungen bezüglich Empfindlichkeitsgrenze und Eindeutigkeit.

Wie vorher kurz erwähnt wurde, ist der positive Ausfall einer mikrochemischen Reaktion nur für die Anwesenheit eines bestimmten Stoffes — Eindeutigkeit der Reaktion vorausgesetzt — beweisend, nicht aber für dessen Fehlen, da ja die vorhandenen Mengen bereits unter der Empfindlichkeitsschwelle der angewendeten Mikroreaktion liegen können. Zahlreiche neuere Untersuchungen haben ja bewiesen, daß Stoffe, die früher als Inhaltsstoffe des Organismus gar nicht in Betracht gezogen worden waren — ich verweise nur

auf das Vorkommen von Zink, Kupfer, Jod — fast ständig, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, in tierischen und pflanzlichen Organen vorgefunden wurden. Allerdings konnte hier erst die mikrochemische Untersuchung in Verbindung mit der auf makrochemischen Prinzipien beruhenden Isolierung zu positiven Ergebnissen führen. Wenn wir die dabei gefundenen Zahlen, die sich oft nur auf wenige Mikrogramme im Kilogramm Untersuchungsmaterial belaufen, in Betracht ziehen, so müssen wir zugestehen, daß es uns wohl gelingen wird, über das Vorhandensein eines in ganz geringen Mengen im Organismus auftretenden Körpers bis zu einer gewissen Grenze Positives zu sagen, daß es aber mit unseren heutigen Hilfsmitteln ausgeschlossen ist, die Lokalisation, ausgenommen natürlich die Fälle, bei denen es sich um Speicherungen in ganz bestimmten Organen handelt, zu ergründen. Die mit mikrochemisch-analytischer Methodik anzugehende Lösung der Frage, ob und inwieweit diese Substanzen durch katalytische oder oligodynamische Wirkung oder ähnlich anderen, durch die heutige Enzym-, Vitaminforschung usw. aufgedeckten Funktionen in dem Lebensprozesse aktiv eingreifen, müssen wir auf Grund dieser kurzen Ueberlegungen als derzeit undurchführbar bezeichnen.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß infolge des inhomogenen Untersuchungsmaterials beim tierischen Organismus die Prinzipien des Empfindlichkeitsbegriffes der mikrochemischen Reaktionen im allgemeinen Sinne erst für diese Fälle einem systematischen Studium unterzogen werden müssen, um auf einer experimentell geschaffenen Basis weiterbauen zu können. Der Möglichkeit des Nachweises von in ganz geringen Mengen auftretenden Substanzen werden aber immer enge Grenzen gesteckt sein, so daß wir — abgesehen von einer unvorhergesehenen Wendung in der Methodik — sagen müssen, die Aufklärung der biologischen Rolle der in Spuren auftretenden Stoffe auf der Basis der Zellmikrochemie ist bis auf weiteres ein Ding der Unmöglichkeit

# Zur Mikrotitration von Jodid.

Von I. M. Kolthoff.

(Aus dem pharmazeutischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

In den letzten Jahren hat R. Lang* neue jodometrische Methoden veröffentlicht, die auf der Bildung beziehungsweise Messung von Jodcyanid beruhen. Prinzipiell beruhen diese Methoden darauf, daß Jodid bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff von einem starken Oxydans zu dem farblosen Jodcyanid, während bei Abwesenheit von Cyanwasserstoff das Jodid zu elementarem Jod oxydiert wird. Elektrochemisch können wir die Reaktionen durch folgende Gleichungen vorstellen:

$$2\ I^- \rightleftarrows I_2 + 2\ \ominus \quad \text{(Abwesenheit von HCN)}$$

$$I^- \rightleftarrows I^\bullet + 2\ \ominus \quad \text{(Anwesenheit von HCN).}$$

Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff wird das negativ geladene Jod in das positive Ion verwandelt. Letzteres reagiert mit HCN nach der Gleichung:

$$I^\bullet + HCN \rightleftarrows ICN + H^\bullet$$

Der ganze Reaktionsmechanismus ist sehr verwickelt, weil Jodcyan, Wasserstoffionen und Jodionen, welche alle während der Titration in der Flüssigkeit sind, nach folgender Gleichung miteinander reagieren:

$$JCN + H^\bullet + I^- \rightleftarrows I_2 + HCN.$$

Ohne uns weiter in den theoretischen Teil zu vertiefen, sei darauf hingewiesen, daß während der Titration mit einem starken Oxydans also auch freies Jod neben Jodid in der Lösung ist. Die Flüssigkeit färbt daher eine Stärkelösung blau, bis alles Jodid zu Jodcyan oxydiert ist. Erst dann wird die Stärke entfärbt und der Endpunkt der Titration ist erreicht.

R. Lang (l. c.) hat nun die Titration von Jodid nach verschiedenen Methoden besprochen. An dieser Stelle wollen wir nun die Anwendung von Kaliumjodat als Oxydans besprechen, weil wir — wie sich unten ergeben wird — mit diesem Reagenz auch die geringsten Spuren Jodid titrieren können.

Die Reaktion zwischen Jodat, Jodid, Wasserstoffionen und Cyanwasserstoff wird durch folgende Gleichung eingestellt:

---

* R. Lang, Z. anorg. allgem. Chem., 122, 332 (1922), 142, 229, 279 (1925), 144, 75 (1925).

$$JO_3^- + 2\ J^- + 3\ HCN + 3\ H^+ \rightleftarrows 3\ JCN + 3\ H_2O.$$

In diesem Falle ist das Aequivalentgewicht von Kaliumjodat also die Hälfte des Molargewichtes, während es bei gewöhnlichen jodometrischen Titrationen den sechsten Teil beträgt.

In Uebereinstimmung mit Lang fand ich den Endpunkt bei der Titration mit Jodat am schärfsten, wenn in salzsaurer Lösung gearbeitet wurde. Die Salzsäurekonzentration muß wenigtens 1 bis 1,2 N in der Flüssigkeit sein. Bei meinen Versuchen mischte ich 10 ccm Kaliumjodid mit 80 ccm Wasser, 20 ccm 25prozentiger Salzsäure in einem Erlenmeyer Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel, fügte sodann 5 ccm 10prozentiges Kaliumcyanid hinzu und titrierte mit $^1/_{60}$ molarem (oder verdünntem) Jodat, bis die blaue Farbe von Jodstärke eben verschwunden war. Obgleich ich sehr viele Versuche an einem Tage gemacht habe, bildete die Cyanwasserstoffsäure niemals ein Hindernis. Nur während der Titration ist der langhalsige Kolben geöffnet. In folgender Tabelle sind einige Resultate erwähnt:

| Angewandte ccm KJ | Zusatz von Bromid | Verbrauch an $^1/_{60}$ molar Jodat | |
|---|---|---|---|
| 10 ccm $^1/_{10}$ molar | — | 30,00<br>29,98<br>29,98 | ccm (br. 30,00) |
| „ | 1 g KBr | 30,02 | „ |
| „ | 2 „ „ | 30,02 | „ |
| „ | 10 „ „ | 30,03 | „ |

In Uebereinstimmung mit Lang erhielt ich also auch bei sehr großem Ueberschuß an Bromid vorzügliche Resultate. Nur nimmt man in diesem Falle in der Nähe vom Endpunkt eine braune Farbe von Jodbromid wahr, die über rotviolett in violett und schließlich in blau übergeht. Man kann schon beim Eintreten einer violetten Farbennuance weiter titrieren. Der Endpunkt ist auf einen Tropfen scharf wahrnehmbar.

Ich habe alle Versuche auch mit 10 ccm einer $^1/_{100}$ molar Jodidlösung wiederholt, mit dem Unterschied, daß 1 ccm 10prozentiges Kalciumcyanid statt 5 ccm hinzugefügt wurde.

Es ergab sich, daß die blaue Farbe am Ende der Titration ziemlich langsam verschwand; doch ist die Bestimmung innerhalb drei Minuten ausführbar. Bei Anwesenheit von Bromid muß man viel langsamer titrieren; so dauerte die Titration nach Zusatz von 1 g Kaliumbromid zehn Minuten. Nachdem vier Fünftel der benötigten Menge Reagenz hinzugefügt war, wurde die Flüssigkeit jedes-

mal rot oder gelbrosa gefärbt, beim Stehen wurde sie blau. Wenn 10 g Kaliumbromid statt 1 g zugefügt wurde, so war der Farbumschlag nicht mehr wahrnehmbar. Ich habe auch die Titration von viel verdünnteren Jodidlösungen untersucht, doch keine guten Resultate erhalten. Die blaue Farbe verschwand um so früher, je mehr Kaliumcyanid zugefügt war. Der größte Teil des freien Jods wird dann in Jodcyan verwandelt:

$$J_2 + HCN \rightleftarrows JCN + H^{\bullet} + J^{-},$$

während das Jodid auch wieder zum größten Teil zu Jodcyanid oxydiert wird. Unter diesen Verhältnissen wird die Jodstärkereaktion so unempfindlich, daß der Farbumschlag viel zu früh eintritt.

Sehr scharfe und ganz genaue Resultate erhält man, wenn man Tetrachlorkohlenstoff (oder Chloroform) zusetzt, und mit Jodat titriert, bis nach dem Schütteln die violette Farbe eben verschwunden ist. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, erhält man selbst bei außerordentlicher Verdünnung und Anwesenheit großer Mengen von Bromid genaue Resultate. Die Methode ist daher auch geeignet zur Bestimmung von Spuren Jodid in Bromiden. Auch freies Jod läßt sich nach der Methode genau bestimmen. Wenn man in irgend einer Weise das Jod mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt hat, fügt man 100 ccm 1,2 N Salzsäure hinzu und etwas Kaliumcyanid (abhängig von der Jodmenge) und titriert mit Jodat, bis die untere Schichte entfärbt ist. In allen Fällen kann man sofort bis zum Endpunkt titrieren, so daß schnell Resultate erhalten werden.

Bei den folgenden Versuchen enthielt die zu titrierende Flüssigkeit immer 1,2 N Salzsäure. Bei der Titration von sehr verdünnten Jodidlösungen wurde das Jodat einer Mikrobürette von 5 ccm, welche in 0,01 ccm geteilt ist, entnommen.

| Angewandt Kaliumjodid | Zusatz KCN | Zusatz KBr | Verbrauch $KIO_3$ | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| 100 ccm $^1/_{1000}$ molar | 100 mg | — | 30,00 \| 29,98 ccm $^1/_{6000}$ molar | 30,00 |
| „ | „ | 1 g | 30,04 „ | 30,00 |
| „ | „ | 10 „ | 30,08 „ | 30,00 |
| 100 ccm $^1/_{10000}$ molar | 10 mg | — | 3,00 „ | 3,000 |
| „ | 20 „ | — | 3,01 \| 3,01 „ | 3,000 |
| „ | 50 „ | — | 3,02 „ | 3,000 |
| „ | 20 „ | 1 g | 3,02 „ | 3,000 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 ccm $^1/_{100000}$ molar | 10 mg | — | 3,02<br>3,03 | ccm $^1/_{60000}$ molar | 3,000 |
| „ | 20 „ | — | 3,03 | „ | 3,000 |
| „ | 10 „ | 1 g | 3,12 | „ | 3,000 |

Die letzteren Flüssigkeiten enthielten nur 1,27 mg Jodid pro Liter oder 0,127 mg in 100 ccm. Doch werden bei dieser Verdünnung noch Resultate erhalten, welche auf ein Prozent genau sind. Meines Wissens gibt es keine Titration, welche bei solch großen Verdünnungen noch so genaue Resultate gibt. In der letzten Zeit hat man sehr viel Interesse für das Vorkommen von Spuren Jod in Salzen, Wasser und Nahrungsmitteln in Zusammenhang mit dessen Bedeutung für den menschlichen Organismus. Die oben beschriebene modifizierte Methode von L a n g wird für die Bestimmung von Spuren Jodid wahrscheinlich sehr brauchbar sein.

Wenn andere Substanzen vorliegen, welche in stark salzsaurer Lösung auch von Jodat oxydiert werden, so kann die beschriebene Methode nicht direkt angewendet werden. In diesem Falle kann man das Jod erst frei machen, ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff, und darin das Jod mit Jodat bestimmen.

Einfacher und genauer ist es, die zu untersuchende Lösung mit einem Ueberschuß Hypochlorit in schwach saurer Lösung (Essigsäure oder Bernsteinsäure) zu oxydieren und dann den Ueberschuß von Chlor auszukochen. Alles Jod ist dann in der Form von Jodat vorhanden. Man kann dann auch die umgekehrte Titration anwenden und das Jodat mit Jodid titrieren. Zu der erhaltenen Jodatlösung fügt man soviel Salzsäure, bis die Konzentration ungefähr 1,2 N ist, setzt ein wenig Kaliumcyanid und Tetrachlorkohlenstoff hinzu, und titriert mit Jodid, bis die violette Farbe eben auftritt.

In dieser Weise fand ich, daß 100 ccm $^1/_{120.000}$ molar Kaliumjodat 16,7 beziehungsweise 16,8 ccm 0,001 molar Kaliumjodid verbrauchten (ber. 16,7 ccm).

In derselben Weise verbrauchten 100 ccm $^1/_{1,200.000}$ molar Kaliumjodat 1,67 beziehungsweise 1,69 ccm 0,001 molar Kaliumjodid (ber. 1,67 ccm). Der Farbumschlag ist auf 0,02 ccm Reagenz genau wahrnehmbar.

Weil die letztere Flüssigkeit nur 0,1 mg Jod enthielt, so ergibt sich aus den Beispielen, daß die beschriebene Methode für die Mikrotitration von Jod sehr geeignet ist.

Zusammenfassung: Die Methode von Lang ist in der Weise modifiziert, daß man keine Stärke als Indikator nimmt, sondern den Endpunkt durch das Verschwinden beziehungsweise Auftreten der violetten Farbe in Tetrachlorkohlenstoff wahrnimmt. 0,1 mg Jod kann noch mit einer Genauigkeit von etwa 1 Prozent in 100 ccm Flüssigkeit bestimmt werden.

# Kleine mikrochemische Beiträge.

Von L. Rosenthaler, Bern.

IV. Mitteilung.*

## β-Anthrachinonmonosulfosäure als Alkaloidreagenz.

Der in der Ueberschrift genannte Körper, im folgenden der Kürze halber als β-A-Säure bezeichnet, wurde, soweit ich sehe, zuerst von der Chem. Fabrik vorm. Sandoz in Basel zur Abscheidung eines Alkaloids verwendet, und ich verdanke es deren freundlichem Entgegenkommen, daß ich einige Versuche mit diesem Körper ausführen konnte.

Es zeigte sich, daß die β-A-Säure ein allgemeines Alkaloidfällungsmittel ist, wenn auch nicht alle entstehenden Fällungen sehr schwer löslich sind.

In vielen Fällen sind die Fällungen amorph, diejenigen, in denen Kristalle auftraten, werden im folgenden geschildert, und zwar bezieht sich die Beschreibung auf die Erscheinungen, die beim Zusatz der festen Base (oder eines Salzes) zu der 10prozentigen Lösung der β-A-Säure eintreten.

Anilin (Sulfat): Erst Tropfen, dann Büschel aus Nadeln und Spießen.

Antipyrin: Erst Tropfen, dann Sterne oder Garben aus Nädelchen.

Atropin (Sulfat): Erst amorph, dann Nadelbüschel.

Hydrastinin (Hydrochlorid): Erst Tropfen, dann mikrokristallinischer Niederschlag, zuletzt viereckige stark polarisierende Blättchen.

Nikotin: Erst amorph, dann kleine Drusen.

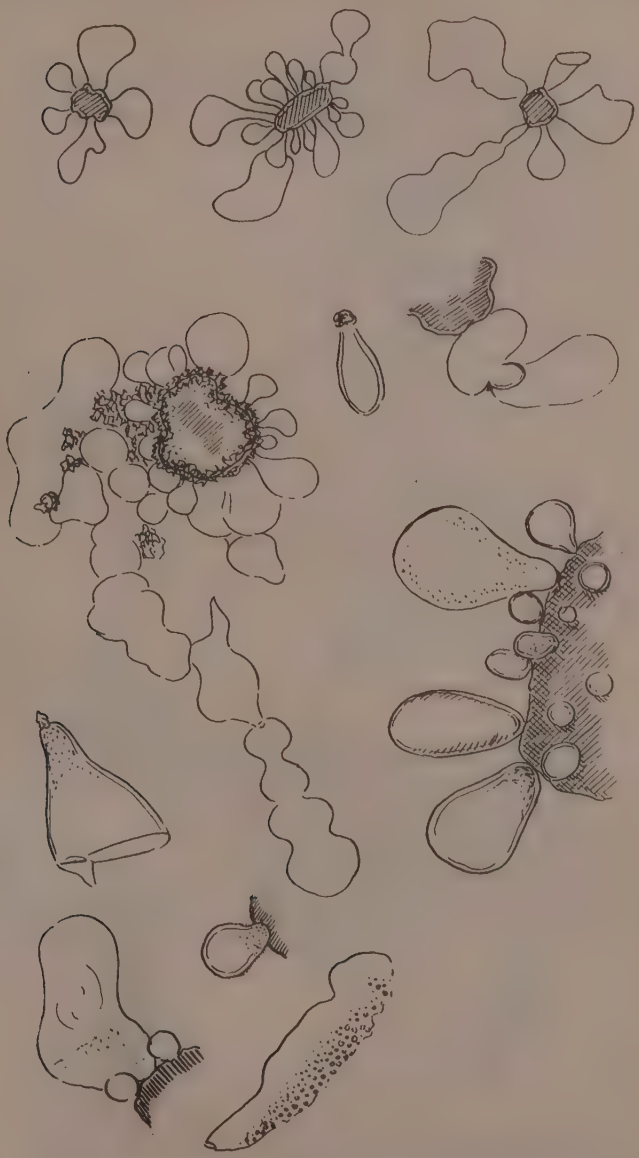
Novakain (Hydrochlorid): Erst tieforangerote Tropfen, später Nadelbüschel.

Tropakokain (Hydrochlorid): Erst Tropfen, dann Nadelbüschel.

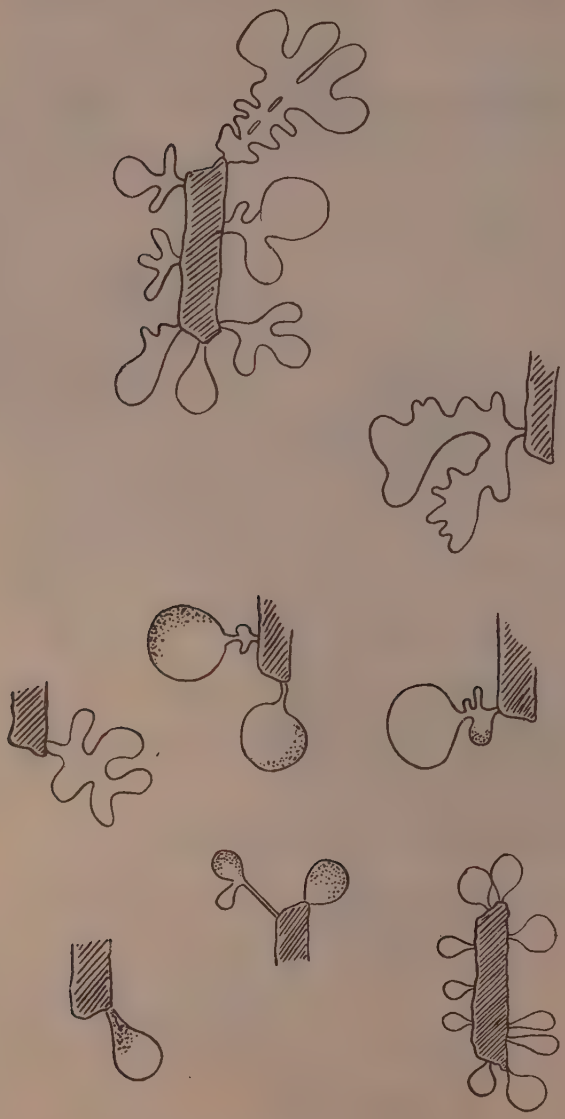
Besonders bemerkenswert sind die Erscheinungen, die bei einigen Cinchona-Alkaloiden und Emetin zu beobachten waren.

Bringt man Kriställchen von Cinchoninsulfat in einen Tropfen der Lösung der β-A-Säure, so treten unmittelbar an den Kristallen Blasen auf, die wieder verschwinden können, später Körnchen und dann größere Körner, an denen man zuletzt be-

* III. Mitteilung siehe diese Zeitschrift, II, 121 (1924).



Emetin. Hydrochloricum + Anthrachinon — $\beta$ — monosulfosäure.



Chininum sulfuricum + Anthrachinon — β — monosulfosäure.

obachten kann, daß sie Sphäerkristalle sind, die aus Nadeln bestehen.

Bei den Salzen des Chinins, Chinidins und Cinchonidins war diese letzte kristallinische Phase nicht zu beobachten, sondern es blieb bei der Blasenbildung, wohl infolge von Widerständen, die sich — vielleicht durch größere Viskosität der Flüssigkeit — der Kristallisation entgegensetzen. Die Gebilde, die mit Chininsulfat entstehen, sind abgebildet. Sie zeichnen sich vor denen, die mit den anderen genannten Cinchona-Alkaloiden entstehen, durch die Einkerbungen auf, die sich an ihnen ziemlich regelmäßig bilden. Auch auf die Körnchen, die hier wie bei den anderen Cinchona-Alkaloiden in den Blasen auftreten können, sei aufmerksam gemacht. Aehnliche Gebilde, wenn auch meist ohne Einkerbungen, entstehen auch mit Emetinhydrochlorid. In allen Fällen entstehen diese Gebilde nur mit den nicht zu schwer löslichen Salzen, meist nicht mit den freien Basen, wohl wegen deren zu geringer Löslichkeit. Die Cinchoninbase geht zunächst allmählich in Lösung, dann bilden sich Körnchen, zuletzt Nadelbüschel. Ebensowenig bilden sich die Blasen, wenn man die Lösungen der Alkaloidsalze verwendet; dann tritt nur ein mikrokristallinischer Niederschlag auf. Schon dadurch, daß man die Salze fein pulvert, leidet der normale Verlauf der Reaktion. Es handelt sich also dabei um eine Reaktion, die zum typischen Verlauf der Entstehung an einem bestimmten Ort bedarf. Es ist eine topochemische Reaktion (K o h l s c h ü t t e r).

Die in den Zeichnungen wiedergegebenen Gebilde haben eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit einzelligen Algen aus der Gruppe der Siphoneos. Es schließt sich also diese Reaktion einigen anderen bereits bekannten Reaktionen an, bei denen infolge Zusammenwirkung einfacher Stoffe organismenähnliche Gebilde entstehen.

Herrn cand. pharm. H o o l, der so gütig war, die Zeichnungen anzufertigen, danke ich auch an dieser Stelle.

# Ueber die Fortschritte der Mikrochemie.

## II. Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1911 und 1912.

Von F. Emich.

(Fortsetzung.)

W. Lenz und N. Schoorl empfehlen zum Nachweis des Natriums an Stelle des bisher verwendeten Uranylacetats, das in essigsaurer Lösung benutzt werden muß, das von J. Wertheim (1842) zuerst dargestellte Uranylammonacetat.[104] Es wird im feingeriebenen, also festen Zustand in den Rand des Probetropfens gebracht und ruft die Bildung der bekannten Tetraeder bei 1000fach verdünnten Lösungen sofort, bei 2000fach verdünnten innerhalb einer Minute hervor. Die absolute Grenze der Empfindlichkeit wurde zu 0,1 γ Natrium gefunden. — Auf den Nachweis von Kobalt und Nickel mittels Dimethylamidobenzolazobenzolsulfosäure nach Pozzi-Escot[105] sei kurz verwiesen; die betreffende Arbeit berichtet auch über das Verhalten anderer Metallsalze, zum Beispiel der von Pd, Pb, Cr, U zum erwähnten Reagenz. — Um bei mikrochemischen Untersuchungen Phosphormolybdate und Silicomolybdate zu trennen, behandelt Melikow mit einem Gemisch von gleichen Raumteilen 30%igem $H_2O_2$ und einer 8%igen Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure; die Siliciumverbindung bleibt ungelöst.[106] Wagenaar[107] weist Mangan mikrochemisch nach, indem er die neutrale oder schwach saure Lösung mit Kaliumchromat versetzt, wobei dunkelbraune doppeltbrechende Rosetten entstehen. Um Karbonate in Dünnschliffen nachzuweisen, prüft W. Heeger[108] mit blutlaugensalzhaltiger n/10-Salzsäure; da sie meist eisenhaltig sind, erfolgt Blaufärbung. — Auf eine Arbeit von C. Strzyzowski[109] über den Nachweis von Quecksilber in der Haarsubstanz nach subkutaner Quecksilbereinführung sei gleichfalls aufmerksam gemacht.

---

[104] Ztschr. anal. Chem. Bd. 50, S. 263; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 185.

[105] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 1, S. 840.

[106] Chem.-Ztg. 1912, S. 149.

[107] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 684.

[108] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 844.

[109] Chem.-Ztg. 1912, S. 1237.

Die Arbeiten, welche mehr mikroskopischen als mikrochemischen Inhalts sind, können nur teilweise gestreift werden. Wir erwähnen K. Endells Untersuchungen,[110] in welchen Dünnschliffe aus titan- und zinkhaltiger Kristallglasur beschrieben werden; die Grundmasse war isotrop, die dunkelbraunen bis schwarzen Nadeln von Rutil lagen teils beliebig durcheinander, teils waren sie fächerförmig angeordnet. In einer einfach zusammengesetzten Zinkkristallglasur fanden sich Prismen, welche durch ihr Aufleuchten bei Einwirkung von Radiumstrahlen als Willemit ($Zn_2SiO_4$) erkannt wurden. — Ueber mikroskopische (und ultramikroskopische) Untersuchungen am Zement vergl. die Arbeiten von S. Bosio[111] und E. Jänecke.[112] — Auf einige weitere Arbeiten, bezw. Autoren, sei wieder nur kurz verwiesen: Robert Schwarz[113] (Prüfung arsensulfidhaltigen Schellacks), Stoklasa und Senft[114] (Verteilung des Kaliums in der Rübe), Th. Bokorny[115] (Kaliumnachweis nach Macallum), A. Eibner[116] (Schwerspatnachweis in Farben ist nur auf mikroskopischem Wege möglich), Sokol[117] (Anwendung von Methylviolett anstatt Safranin bei Silicatfärbungen), F. Toggenburg[118] (über Glasanalysen nach Mylius) und Passow[119] (über den Wert mikroskopischer Untersuchungen bei Beurteilung von Schlacken). — Eine überaus große Zahl von Arbeiten beschäftigt sich mit dem Nachweis von „Spuren", doch handelt es sich dabei vorwiegend um die auch in der Makroanalyse gebräuchlichen Methoden, das heißt, also zum Beispiel um nicht allzu kleine Flüssigkeitsmengen. In den meisten Fällen wird eine Anpassung an die mikrochemische Arbeitsweise leicht möglich sein, zum Beispiel durch Anwendung der koloriskopischen Kapillare usw. In diesem

---

[110] Kristallglasuren, Abhandlungen u. Referate, herausg. v. Red. d. Sprechsaal, Coburg 1911.

[111] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 1, S. 1385.

[112] Ztschr. anorg. Chem. 1911, Bd. 73, S. 200; Chem.-Ztg. 1911, S. 1289.

[113] Chem.-Ztg. 1912, S. 922.

[114] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 1307.

[115] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 641.

[116] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 462.

[117] Zentralbl. Min. Geol. 1911, S. 276.

[118] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 1, S. 1157.

[119] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 128.

Zusammenhang sei etwa auf die Reaktionen von Denigès, bezw. I. Guareschi zum Nachweis von Bromspuren aufmerksam gemacht.[120] — Endlich darf an dieser Stelle die einfache Methode der Prüfung von Nickelflächen mittels einer ammoniakalisch-alkoholischen Lösung von Dimethylgyoxim nach Fortini[121] erwähnt werden. Ueber die Empfindlichkeit der Perlenreaktionen (Manganatschmelze) berichteten L. I. Curtmann und A. D. St. John.[122]

Organische Stoffe. Bei der großen Zahl von Arbeiten, welche z. T. in die verschiedensten Gebiete gehören oder sie doch streifen, ist die Betonung desjenigen, was vom Standpunkt unserer Uebersicht bemerkenswert erscheint, keine leichte Aufgabe. Halten wir uns an die übliche Systematik, so wäre zunächst ein Vorschlag Alb. Klöckers[123] zu erwähnen, welcher die Pasteursche „Tropfenreaktion" zum Nachweis kleiner Alkoholmengen in gärenden Flüssigkeiten benutzt. Sie beruht auf der Bildung eigenartiger Tröpfchen im Destillationskühler und gestattet die Erkennung von 0,001 bis 0,002% Alkohol in 5 ccm. Ueber den mikrochemischen Nachweis von Trimethylamin mittels Jodjodkaliums berichtete Denigès;[124] er erhält Kristalle der Verbindung $(CH_3)_3NHJ \cdot J_4$.

Ueber die Mikrochemie der Fette liegt eine eingehende Arbeit von Fouré-Fremiet, Mayer und Schäffer[125] vor. Ueber den Wert des Nachweises von Zucker mittels der Phenylhydrazinprobe bei botanisch-mikrochemischen Untersuchungen scheinen die Meinungen geteilt zu sein; W. Ruhland[126] hielt die Reaktion für unsicher und gelangte dabei in Widerspruch zu Strakosch,[127] welcher später neuerdings für seine Resultate eintrat.[128] S. Mang-

[120] Chem.-Ztg. 1913, S. 8; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 437; 1912, S. 613; 1913, S. 161.

[121] Chem.-Ztg. 1912, S. 1461. — Ueber den Nachweis von Chrom mittels 1,8-Dioxynaphthalin-2,6-disulfosäuren vgl. P. König, Chem.-Ztg. 1911, S. 145.

[122] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 565.

[123] Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 577.

[124] Ztschr. anal. Chem., Bd 51, S. 314; vergl. Bolland, Monatsh. Chem. Bd. 29, S. 965.

[125] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 479.

[126] Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 54.

[127] Chem. Zentralbl. 1906, Bd. 1, S. 1455.

[128] Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 313.

ham[129] empfiehlt die Senftsche Hydrazinmethode gleichfalls. Ueber Stärke vergleiche man u. a. die Arbeiten von M. Nyman[130] und O. Hoyer,[131] über Zellulose die von König und Fr. Hühn,[132] von Croß und Bevan[133] und von Nowopokrowsky,[134] über Inulin Tunmann,[135] über Callose Tswett,[136] über Glykogen Ziegelwallner,[137] über Juglone, Betulacampher, Arbutin, Aesculin u. v. a. Tunmann,[138] über Anthocyan R. Combes,[139] über Carotin Tswett,[140] über Saponarin H. Molisch,[141] über Chitin A. Viehhoever[142] über Yohimbin C. Virchow,[143] über Eiweiß Bokorny[144] usw. Unter den mikrochemischen Arbeiten H. Behrensscher Richtung nehmen die Untersuchungen über Alkaloide weitaus den größten Raum ein. Wenn wir zuerst einige weniger umfangreiche Veröffentlichungen berücksichtigen, so ist der Kokainnachweis nach E. H. Hankin[145] zu erwähnen, durch welchen das von Senft[146] aufgefundene Permanganatverfahren neuerdings empfohlen wird. Francis I. Seiter und Frederic Enger[147] beschäftigen sich gleichfalls mit dem Nachweis der Kokaalkaloide und benutzen Goldchlorid, Platinchlorid und Kalium-

[129] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 397; vergl. Lehrbuch Seite 151.

[130] Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 151.

[131] Ebenda 1911, S. 428.

[132] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 2078; Bd. 2, S. 1066.

[133] Ebenda 1912, Bd. 2, S. 1066.

[134] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 29, S. 267.

[135] Pharmakognost. Rundschau (Mitlacher u. Tunmann) 1911, Seite 25.

[136] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 2, S. 1178.

[137] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 152.

[138] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 1, S. 575, 1656; Bd. 2, S. 398, 644, 996, 1384, 1745; 1912, Bd. 1, S. 1591, 1797; Bd. 2, S. 1311, 1780.

[139] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 1, S. 40.

[140] Ebenda 1912, Bd. 1, S. 951.

[141] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop. Bd. 28, S. 397.

[142] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 728.

[143] Ber. d. pharm. Ges. Bd. 22, S. 380; Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 459.

[144] Chem.-Ztg. 1911, S. 69.

[145] Chem.-Ztg. 1910, S. 1377.

[146] Pharm. Praxis 1913, Heft 12.

[147] Ztschr. anal. Chem. 1903, Bd. 52, S. 64.

permanganat in 1%iger und Chromsäure in 5%iger Lösung. Ebenso werden die Konzentrationen der Alkaloide vorgeschrieben, was die praktische Anwendung der Reaktionen einigermaßen erschweren dürfte. Beim Arbeiten mit Permanganat empfiehlt Seiter an anderer Stelle[148] die Anwendung einer Lösung, welche freie Schwefelsäure enthält. Ueber Alkaloide liegen weiter von Alide Grutterink[149] und A. Bolland[150] eingehende Untersuchungen vor, aus welchen wir nur weniges hervorheben können. Die Grutterinksche Arbeit enthält zunächst eine tabellarische Zusammenfassung, welche das Verhalten von 25 Alkaloiden zu mehr als 50 organischen Säuren und zu Permanganat ersichtlich macht; zahlreiche Reaktionen werden genauer beschrieben und einige als besonders tauglich befunden, wie zum Beispiel die mit m- oder p-Nitrobenzoesäure auf Strychnin, mit Kaliumpermanganat auf Hydrastinin, mit Mellithsäure auf Chinidin, mit a-Naphthalinsulfosäure auf Kokain u. a. Auch ein leicht improvisierbarer Mikro-Extraktionsapparat ist in der Abhandlung beschrieben. Die Bollandsche Arbeit, die Fortsetzung einer im vorigen Bericht erwähnten Untersuchung, betrifft das Verhalten weiterer 34 Alkaloide zu den gebräuchlichen Reagenzien. Wesentlich dieselben Gesichtspunkte liegen einer Abhandlung von E. B. Putt[151] zugrunde.

B. Quantitativer Teil. Von besonderer Wichtigkeit für die weitere Entwicklung der analytischen Chemie sind die von Fritz Pregl, Innsbruck, jetzt in Graz, eingeführten Methoden;[152] wenn er sie zunächst auch nur für die Zwecke der organischen Elementaranalyse ausgearbeitet hat, so werden sie zweifellos in Kürze auch auf rein anorganische Probleme angewendet werden. Da man mit der oben erwähnten Kuhlmannschen Wage noch Bruchteile der Hundertstelmilligramme wägen kann, ist eine weit-

[148] Chem. Zentralbl. 1911, Bd. 2, S. 644.

[149] Beiträge z. mikrochem. Analyse einiger Alkaloide u. Drogen, Ztschr. anal. Chem. Bd. 51, S. 175 bis 234; Diss Rotterdam 1910; Chem.-Ztg. Repert. 1912. S. 198.

[150] Monatsh. Chem. Bd. 32, S. 117.

[151] Earl B. Putt, Journ. Ind. Eng. Chem. 1912, S. 508; Chem.-Ztg. Repert. 1912, S. 566.

[152] Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 5, S 1307 bis 1356. Ein erweiterter und verbesserter Abdruck befindet sich nach Privatmitteilung Prof. Pregls in Vorbereitung.

gehende Ersparnis an Analysenmaterial möglich. So erfordern zum Beispiel Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen nach Pregl 3 bis 8 mg Substanz, Stickstoffbestimmungen nach Dumas oder Kjeldahl manchmal noch etwas weniger, die Verbrennung selbst dauert nur zehn Minuten. Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wird ein Verbrennungsrohr von 9 bis 10 mm äußerem Durchmesser und 25 cm Länge benutzt, das im vorderen Teil mit Platinasbest und Kupferoxyd gefüllt ist; bei stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltigen Substanzen kommt noch eine Lage gekörnten Bleisuperoxyds hinzu. Das Verbrennungsrohr braucht keinen eigentlichen „Ofen", es genügt ein „Gestell", in welchem die Erhitzung durch ein paar Brenner besorgt wird. Die Substanz befindet sich in einem kleinen Schiffchen, das man sich selbst aus einem Stückchen Platinblech verfertigt. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrom; zur Absorption der Kohlensäure dient ein dünnwandiges Röhrchen, das mit Glaswolle [153] gefüllt ist, die mit 50%iger Kalilauge benetzt wird; zur Aufnahme des Wassers dient ein kleines Chlorkalziumrohr. Das Trocknen der Substanz bewerkstelligte Pregl früher in einem einfachen Dampfbad, jetzt verwendet er einen Kupferblock,[154] welche Apparate auch zum Trocknen im luftverdünnten Raum gute Dienste leisten. — Bei der „Mikro-Dumas"-Bestimmung wird der Stickstoff in einem Azotometer von 2½ ccm Fassungsraum gemessen. Von den „Mikro-Kjeldahl"-Bestimmungen war oben schon vorübergehend die Rede. Hinzugefügt sei, daß die Titration mit n/70-Lösungen erfolgt, welchen die erforderlichen Indikatormengen (Methylrot) ein für allemal zugesetzt werden. Die Büretten fassen 10 ccm und sind in 1/20 ccm geteilt. Die Bestimmung der Halogene und des Schwefels geschah ursprünglich nur nach dem Verfahren von Carius (für den Schwefel ist die Methode gegenwärtig eine andere, die auf Verbrennung im Sauerstoffstrom, Absorption des Schwefeldioxyds durch Perhydrol und Titrieren der Schwefelsäure beruht.[155] Das Sammeln der Niederschläge von Halogensilber (oder Bariumsulfat) geschieht (nach Pregl und M. de Crinis) in einem Gooch-, besser Neubauer-Tiegel von etwa 3½ g Gewicht, welcher mit

[153] Vergl. J. Wetzel, Ber. d. chem. Ges. 1903, Bd. 36, S. 161.

[154] Privatmitteilung; eine eingehende Beschreibung der Mikro-Elementaranalyse nach Pregl erscheint Anfang Jänner in der „Chemiker-Zeitung".

[155] Privatmitteilungen.

einer einfachen Absaugevorrichtung in Verbindung steht; neuestens wird ein kleines Filterröhrchen[155] (nach Art des Ludwigschen) verwendet. Auch Methoxyl- und Molekulargewichtsbestimmungen sind möglich.[155] — In allen Fällen ist, wie eine große Anzahl von Beleganalysen zeigt, die Genauigkeit eine äußerst befriedigende, indem die Fehler meist erheblich kleiner sind, als bei den gewöhnlichen Elementaranalysen.

Auch Julius Donau hat die gemeinsam mit mir vor vier Jahren begonnenen Arbeiten[156] über quantitative Mikroanalyse unter Anwendung der Nernstwage (s. o.) fortgesetzt und zunächst die schon letzthin erwähnten Platinschwamm-Filterschälchen genau beschrieben.[157] Das Fällen der zu wägenden Niederschläge kann auch in einem „Fällungsröhrchen" vorgenommen werden, wodurch man ein bequemeres Arbeiten erzielt. Die Brauchbarkeit der Methoden wird an weit über hundert Beleganalysen gezeigt, welche alle wichtigen Ionen umfassen. Etwa gleichzeitig mit der oben erwähnten Pregl schen Arbeit erschien eine Publikation Donaus[158] über die Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Substanzen nach Carius. Als Bombenofen dient ein Kupferblock, der mit passenden Bohrungen versehen ist und am gewöhnlichen Arbeitstisch Platz finden kann. Auch hat Donau[159] gefunden, daß eine weitere Vereinfachung der Fällungsanalysen möglich ist, wenn man nach dem Prinzip von M. H. Palomaa[160] die Fällung in einem Gefäß (Schälchen aus Platinfolie) vornimmt, das zusammen mit dem Filterschälchen gewogen werden kann, wodurch man der Mühe überhoben ist, den Niederschlag quantitativ aus dem Fällungsgefäß herauszuspülen. — Schließlich bemerken wir noch, daß Zsigmondy, Wilke-Dörfurt und Galecki die Anwendbarkeit der Bechholdschen Ultrafiltration zu Zwecken der quantitativen (Mikro-) Analyse bewiesen haben. — Da die kolorimetrischen Methoden außerhalb des Rahmens unserer Zusammenstellung liegen, so genügt die Bemerkung, daß sie in den Berichtsjahren vielfach zu quantitativen

---

[156] Vergl. den vorigen Bericht u. Lehrbuch, S. 52 ff.

[157] Monatsh. Chem. Bd. 32, S. 1115.

[158] Ebenda Bd. 33, S. 169.

[159] Ebenda Bd. 34, S. 553.

[160] Chem. Zentralbl. 1910, Bd. 2, S. 1775.

Bestimmungen verwendet worden sind. Aus der Fülle des Materials sei das einfache und handliche Kolorimeter von Autenrieth-Königsberger[161] hervorgehoben, das sich voraussichtlich auch für das Arbeiten mit kleinsten Substanzmengen adaptieren lassen wird. Bemerkenswert ist ferner die Möglichkeit der Bestimmung von Molekulargewichten[162] (bei Polysacchariden) auf kolorimetrischem Wege.

Zusammenfassend möchte ich am Schlusse dieses Abschnittes sagen, daß die erst vor kurzer Zeit inaugurierten Methoden der quantitativen Mikroanalyse sich einer derartigen Bearbeitung und eines solchen Aufschwunges erfreuen, daß wir ihre Anwendung auf grundsätzlich alle Probleme der quantitativen Analyse in Bälde erhoffen können; besonders bemerkenswert erscheint mir die Tatsache, daß diese Methoden schon in einzelnen Arbeiten unserer Meister Anwendung gefunden haben.

---

[161] S. z. B. Ztschr. anal. Chem. 1913, Bd. 52, S. 137; Chem.-Ztg. Repert. 1910, S. 274; 1913, S. 271.

[162] Leonhard Wacker, Ztschr. physiol. Chem. Bd. 71, S. 143; vergl. Ber. d. chem. Ges. 1908, Bd. 41, S. 266; Chem.-Ztg. Repert. 1908, S. 142.

# III. Die Fortschritte der Mikrochemie in den Jahren 1913 und 1914.*

Von F. Emich.

Die mikrochemische Literatur der letzten zwei Jahre zeigt, daß das Gebiet in den verschiedensten Richtungen erheblichen Ausbau erfahren hat. So ist denn auch die vorliegende Uebersicht ziemlich umfangreich geworden, obwohl ich mir wieder die in den früheren Berichten[1] angegebenen Beschränkungen auferlegt habe. Nach C. Neuberg[2] steht „namentlich die biochemische Analytik im Zeichen der Mikromethoden". Das Hauptgewicht ist, wie früher, auf neue Apparate und Verfahren gelegt worden, daneben mußte wohl auch oft eine Zusammenfassung der erzielten Resultate gebracht werden. Weiter konnte ich mich nicht immer auf Mikromethoden allein beschränken, da auch solche Arbeitsweisen wichtig sind, welche sich voraussichtlich mit Erfolg auf kleine Substanzmengen anwenden lassen werden.

Wenn wir uns zunächst den selbständigen Literaturerscheinungen zuwenden, so fällt angenehm auf, daß die Mikromethoden in bewährte Werke über analytische Chemie Eingang gefunden haben, wie dies der m. E. mustergültige Vorgang zeigt, welchen W. Böttger bei der dritten Auflage seiner „Qualitativen Analyse"[3] eingeschlagen hat. An speziell mikrochemischen Werken ist nur das J. Donausche Schriftchen „Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie"[4] zu erwähnen, in welchem die qualitativen und quantitativen Verfahren, hauptsächlich soweit es sich um anorganische Stoffe handelt, kurz zusammengefaßt sind. Außerordentlich zu begrüßen ist ferner das Erscheinen von H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze,[5] und von O. Tunmann, Pflanzenmikrochemie.[6] Wie schon die Titel sagen, sind diese beiden Bücher zwar nicht unmittelbar für den Chemiker bestimmt, ich glaube sie aber trotzdem allen empfehlen zu müssen, welche sich für qualitative Mikroanalyse interessieren; das ausgezeichnete Werk von Molisch ist

---

* Cöthener Chem.-Ztg. 1915, Nr. 126, 132.

[1] Chem.-Ztg. 1911, S. 637, 663; 1913, S. 1461, 1494, 1502 u. 1522.

[2] Biochem. Ztschr., S. 67, 102 (1914).

[3] Leipzig 1913; Chem.-Ztg. 1914, S. 105.

[4] Franckhsche Verlagshandlung, Stuttgart.

[5] Jena 1913.

[6] Berlin 1913.

mehr für den Botaniker geschrieben, während das etwas umfangreichere Tunmannsche Hilfsbuch besonders den Wünschen des Pharmazeuten entsprechen dürfte.[7] E. Raehlmann hat eine Broschüre „Ueber die Farbstoffe der Malerei“[8] verfaßt, in welcher der mit der mikroskopischen Untersuchung alter Gemälde bekanntlich hervorragend vertraute Autor seine einschlägigen Erfahrungen zusammenstellt. Da es an Anleitungen auf diesem Gebiete bisher fast gänzlich gefehlt hat, füllt das Werkchen tatsächlich eine Lücke aus. Auch ich habe übrigens (etwa zugleich mit Raehlmann) zu dem in Rede stehenden Gegenstand einen kleinen Beitrag geliefert,[9] auf dessen mikrochemischen Teil demnächst an anderer Stelle näher eingegangen werden soll. — Schließlich sei noch auf einige Abhandlungen und selbständige Werke verwiesen, die teils erwähnt werden sollen, weil sie zusammenfassend über mikrochemische Themen berichten, teils weil sie Probleme behandeln, die zur Mikrochemie Beziehungen haben. Es sind dies etwa: R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe[10]; F. M. Jaeger, Anleitung zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen bei hohen Temperaturen[11]; The Svedberg, Ergebnisse der Kolloidforschung[12]; O. Tunmann, Zusammenfassender Vortrag über Mikrochemie und Biologie der Pflanzenstoffe[13]; P. P. Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie[14]; G. Woker, Ein Beitrag zur Theorie der Oxydationsfermente usw.[15]; R. Zsigmondy, Ueber Gelstrukturen.[16] Endlich kann an dieser Stelle ein kurzer Bericht über einige Fortschritte der Mikrochemie im Jahre 1913 von Jul. Donau[17] Platz finden. — Die im folgenden zu beobachtende Einteilung schließt sich an die in meinem Lehrbuch der Mikrochemie[18] eingehaltene an.

---

[7] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, 491, 492.

[8] Leipzig 1914.

[9] Mitteilungen der K. K. Zentralkommission für Denkmalpflege. Wien 1914, Bd. 13, S. 101.

[10] Leipzig 1914 (4. Auflage).

[11] Groningen 1913.

[12] Ber. d. chem. Ges. 1914, Bd. 47, S. 12; Chem.-Ztg. 1914, S. 103.

[13] Ber. d. pharm. Ges. 1914, Bd. 24, S. 280; Chem.-Ztg. 1914, S. 944.

[14] Dresden u. Leipzig 1914. Vergl. „Die Naturwissenschaften“, III, S. 312.

[15] Ber. d. chem. Ges. 1914, Bd. 47, S. 1024; Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 306.

[16] Physik. Ztschr., Bd. 14, S. 1098; Chem.-Ztg. 1913, S. 1166.

[17] Mikrokosmos, Bd. 7, S. 250.

[18] Wiesbaden 1911; Chem.-Ztg. 1911, S. 1223.

## I. Allgemeine Mikrochemie.

**A. Mikroskop; Bestimmung kleiner Volumina und Massen.** Von den, den Chemiker interessierenden Neuerungen an Mikroskopen erwähnen wir zuerst das Doppelmikroskop, welches C. Metz[19] bespricht. Es dient zu demselben Zweck, wie das neulich nicht weiter beschriebene Thörnersche Vergleichsmikroskop, das heißt man kann mittels zweier Objekte, die zu einem gemeinsamen Okular führen, entweder die beiden entsprechenden Teile zweier Präparate nebeneinander im Gesichtsfeld sehen, oder die vollen Bilder unmittelbar hintereinander. Wer zwei Mikroskope besitzt, kann zu gleichem Zweck einen „Vergleichsaufsatz“[20] benutzen. Einige weitere Mitteilungen betreffen Binokular-Instrumente, von welchen wir zwei Typen unterscheiden wollen, nämlich erstens solche, welche wesentlich nur die gleichmäßige Inanspruchnahme beider Augen zum Zweck haben, und zweitens solche, die außerdem ein stereoskopisches Sehen bedingen. In die erste Abteilung gehört das Mikroskop von F. Jentzsch,[21] bei welchem Mikroskop nur ein Objektiv zur Anwendung gelangt. Hinter demselben befindet sich ein (optisch) halbdurchlässiger Silberspiegel, welcher das von unten kommende Strahlenbündel in zwei Teile spaltet; zwei Prismensysteme führen diese beiden Teile in zwei Okulare, deren Abstand natürlich der Pupillendistanz des Beobachters angepaßt ist. Dabei können die stärksten Objektive, z. B. auch solche für Ultramikroskopie, angewendet werden. Der Verfasser nimmt bei seinem Instrument gegenüber dem monokularen Mikroskop eine Steigerung der Helligkeit und eine größere Lebhaftigkeit („Vividität“) wahr; unter Umständen beobachtet er auch stereoskopische Effekte. Das Mikroskop wird auch von J. Amann[22] empfohlen. In einer „Notiz über das binokulare Mikroskop“[23] wird von mir auf die Vorteile der hingewiesen und eine kleine Neuerung an den Mikroskopen des in Rede stehenden Instrumente beim mikrochemischen Arbeiten Greenough-Typs beschrieben. Sie besteht darin, daß man die Innenseiten der beiden Objektive ein wenig abschleift, so daß

[19] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, S. 188.
[20] Bezugsquelle: C. Reichert, Wien VIII/2.
[21] Physik. Ztschr. 15, 56; Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, S. 299.
[22] Journ. Suisse de Pharm. 1914, Nr. 14.
[23] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, S. 487, vergl. auch Mikrokosmos, Bd. 8, S. 161.

dieselben näher als bisher an das Objektiv herangerückt werden können. Es lassen sich dann mit relativ schwachen Okularen 200- bis 300fache Vergrößerungen erzielen. Die betreffenden Doppelobjektive werden von C. Reichert, Wien, angefertigt. Ein billiges Reisemikroskop (ohne Optik 75 M) empfiehlt Kabsch.[24] — Ueber das neue Siedentopfsche Objektiv siehe unten. — Von P. Goby ist ein Apparat angegeben worden,[25] welcher Röntgenaufnahmen von mikroskopischen Objekten gestattet; vielleicht findet sich ein Forscher, der die Erkennungsformen der Behrensschen Reaktionen systematisch durchprüft.

W. Bachmann bestimmte das Volumen der äußerst fein capillaren Hohlräume im Gel der Kieselsäure.[26] Hiezu wird letzteres mit verschiedenen Substanzen getränkt, z. B. mit Benzol, Chloroform usw., so daß sich die Hohlräume füllen; aus der Gewichtszunahme kann man das Volumen berechnen. Die verschiedenen Flüssigkeiten durchtränken das Gel, ohne daß Reaktionsprodukte mit ihm zustande kommen. Der Tyndall-Kegel ist im Ultramikroskop meist deutlich zu sehen. Zwei Abhandlungen von J. A. Hedvall[27] über Rinmans Grün und Kobaltmagnesiumrot wollen wir hier erwähnen, weil sie die in der Mikrochemie noch wenig bekannte Methode von Delesse-Rosival[28] benutzen, welche in der mikro- (oder makro-)skopischen Ausmessung der Bestandteile und Berechnung der prozentischen Zusammensetzung auf Grund der bekannten spezifischen Gewichte besteht. Das Verfahren scheint dem Verfasser gute Dienste geleistet zu haben. Von den Apparaten zur Messung kleiner Volumina könnte das Präzisionsureometer von Heyninx[29] erwähnt werden, womit der Harnstoffgehalt von 2 bis 10 Tropfen Blut, bzw. der entsprechenden Menge Serum nach dem Knop-Hüfnerschen Verfahren auf etwa $^1/_{20}$ mg genau bestimmt werden kann.

---

[24] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, S. 71. Bezugsquelle: Rob. Voß, Liegnitz, Frauenstraße.

[25] Compt. rend. 1913, Bd. 156; S. 686.

[26] Ztschr. anorg. Chem. 1912, Bd. 79, S. 202.

[27] Ztschr. anorg. Chem. 1914, Bd. 86, 201 u. 296; Chem.-Ztg. Rep. 1915, S. 227.

[28] Verhandl. Geol. Reichsanstalt. Wien, 1898, S. 143. Vergl. auch Grengg, Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 31, S. 70.

[29] Biochem. Ztschr. 1913, Bd. 51, S. 355.

Ueber Mikrowagen liegt nur die Abhandlung von F. W. Aston[30] vor. Sein Instrument beruht auf dem Prinzip des Dasymeters: Ein 5 cm langer Quarzglasbalken ruht in der Mitte auf einer Quarzschneide, er ist durch Zusammenschmelzen von 0·5 mm starken Stäbchen hergestellt und wiegt etwa 0·2 g. Am linken Ende befindet sich eine Hohlkugel von 0·3 cm Inhalt, am rechten ein Gegengewicht und ein Zeiger. Der Balken spielt ein, wenn der Druck in dem aus Glasplatten luftdicht zusammengekitteten Gehäuse etwa 100 mm beträgt. Es ist so klein, daß unter dieser Bedingung etwa 0·45 ccm Sauerstoff (normal gemessen) zur Füllung ausreichen. Ein genaues Manometer zeigt den Druck im Innern an. Soll eine Bestimmung vorgenommen werden, so wird das Gehäuse abwechselnd mit dem zu untersuchenden Gas, z. B. Neon, und mit einem Vergleichsgas, z. B. Sauerstoff aus Permanganat (getrocknet mit $K_2CO_3$ und $P_2O_5$) gefüllt; der Druck wird solange geändert, bis sich der Zeiger auf eine bestimmte Marke einstellt. Dann verhalten sich natürlich die Dichten wie umgekehrt die Drucke. Die Wage zeigte 0·04 γ[31] an, konnte aber auch noch auf zehnfache Empfindlichkeit gebracht werden. Aenderte man den Druck des Sauerstoffes um 1 mm, so bewegte sich der Zeiger über 30 Striche des Okularmikrometers der Ablesevorrichtung. Anfangs zeigten sich rätselhafte Nullpunktschwankungen; sie verschwanden, nachdem das Instrument eine Woche lang evakuiert sich selbst überlassen blieb. Eine Gasdichtebestimmung dauert etwa zehn Minuten, daher spielen Temperaturschwankungen keine Rolle. Die Genauigkeit beträgt 0·1 %. Das Instrument kann auch als Manometer für aggressive Gase verwendet werden. Ueber Dichtebestimmungen mit kleinen Substanzmengen genüge der Hinweis auf Hillebrands Abhandlung,[32] in welcher berichtet wird, daß die Schwebemethode im Stiche ließ, weil die Thoulet'sche Lösung chemisch auf das Mineral (Ca-Carnolit) einwirkte. Ferner sei das „densimetrische Laugenbesteck" von Max Wolff[33] erwähnt, das zum Gebrauch bei mikroskopischen Untersuchungen bestimmt ist, es ermöglicht Dichtebestimmungen an 15 ccm Flüssigkeit. Ueber Gewichtsbestimmung durch Ermittlung der Radioaktivität siehe unten.

---

[30] Proc. Roy. Soc., A. 89, Nr. A. 612, S. 439.

[31] 1 γ = 0,001 mg, frühere Bezeichnung „μg". Vergl. Die Naturwissenschaften, Bd. I, S. 924.

[32] Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 1838.

[33] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 29, S. 325.

**B. Druck.** Obwohl Mikromanometer unseren Zwecken bisher kaum gedient haben, sei doch auf die beiden Arbeiten von A. Henry[34] und von J. D. Fry[35] aufmerksam gemacht. Mehr chemisches Interesse hat eine Untersuchung von J. Haber und F. Kerschbaum,[36] welche kleine Drucke mittels schwingender Quarzfäden messen. Die Autoren beobachten die Zeit, welche vergeht, während die Amplitude des Fadens (der 7 bis 9 cm lang und 0·2 mm dick ist) auf die Hälfte sinkt und berechnen daraus bei bekannter Dichte den Druck. Umgekehrt kann bei bekanntem Druck das Molekulargewicht ermittelt werden, wie Versuche an Jod- und Quecksilberdampf beweisen. Ph. A. Guye und Germann beschreiben einen schönen Apparat zur Analyse sehr kleiner Gasmengen.[37] Das Prinzip ist das des Arbeitens bei konstantem Volumen bei genauer Messung des Druckes. Man benutzt ein Gefäß von 25 bis 50 ccm Inhalt und mißt den Druck im Mc Leod-Manometer auf 0·01 mm genau; es genügen 1 bis 1·5 cmm auf gewöhnlichen Druck bezogen, also noch weniger als beim Krogh schen Apparat. Wertvolle Beiträge zur Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Substanzen lieferte A. Stock.[38] Seine Methode besteht in der Destillation in einem ganz geschlossenen, mit der Hochvakuumpumpe evakuierten Apparat unterhalb Zimmertemperatur. Zur Fraktionierung bzw. fraktionierten Kondensation werden passende Bäder angewandt, welche Temperaturen von 0, — 20, — 30, — 80, — 112, — 124 und — 190° C besitzen. Die gereinigten Stoffe werden in Gefäße destilliert, welche durch Abschmelzen oder mittels Schliff abgetrennt werden können. An die Stelle der Siedepunktbestimmung tritt die Messung des Dampfdruckes. Hauptvorzüge des Verfahrens sind neben kleinem Materialaufwand: Vermeidung von Verlusten; Ausschluß von Luft und von etwa schädlichen höheren Temperaturen; Möglichkeit, die Einheitlichkeit der Fraktionen durch Tensionsmessungen zu kontrollieren; gute Ausbeuten an reinem Material. Auf die gleichfalls hieher gehörigen (früheren) Untersuchungen von L. Wöhler[39] und M. Grünzweig sei nur

[34] Compt. rend., Bd. 155, S. 1078.
[35] Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1.
[36] Ztschr. Elektrochem., Bd. 20, S. 296
[37] Chem. Zentralbl. 1914, II, 1179.
[38] Ber. d. chem. Gesellsch. 1914, Bd. 47, S. 154; Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 201.
[39] Wöhler u. Grünzweig, Ber. d. chem. Gesellsch. 1913, Bd. 46, S. 1587; Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 338.

kurz verwiesen. Ferner gehört in diesen Abschnitt der Krogh-sche Mikrorespirationsapparat.[40] Er besteht aus zwei kleinen Kammern (von z. B. 40 ccm Inhalt), deren jede mit einem capillaren Petroleummanometer verbunden ist. Beide Behälter werden mit etwa 2 ccm Lauge beschickt, in dem einen befindet sich das Versuchstier, z. B. eine Mehlwurmpuppe (Gewicht 0·16 g), der andere dient als Kompensationsgefäß. Sorgt man für konstante Temperatur, so kann der Sauerstoffverbrauch in einfacher Weise aus den Druckablesungen berechnet werden.

C. Wärme. A. L. Fletcher beschreibt einen Mikroofen,[41] der zur Fraktionierung von Legierungen und Mineralien dient. Er besteht aus einem elektrisch heizbaren Kohlenstäbchen von z. B. 7 mm Durchmesser, welches ein Grübchen zur Aufnahme der Substanz besitzt und auf einer kleinen Schieferplatte montiert ist. Das Erhitzen kann in verschiedenen Gasen oder im luftverdünnten Raum erfolgen. Verfasser gibt in einer Reihe von Tabellen die Farben der Sublimate (Beschläge) und auch die Veränderungen an, welche sie durch Reagenzien ($H_2S$, I) erleiden. Durch Wägung der Proben vor und nach dem Erhitzen sind rohe Bestimmungen möglich, beispielsweise können Kupfer und Zink mit einer Genauigkeit von 2% getrennt werden; in einem halben Milligramm Münzbronze sind die darin enthaltenen 5 γ Zink nachweisbar. Natürlich kann der Ofen auch zur Untersuchung radioaktiver Stoffe dienen. Verwandt mit ihm ist das „Apophorometer" von Joly,[42] welches gleichfalls zur Herstellung und Bestimmung von Sublimaten dient: Ein 6 cm langer und 4 bis 5 mm breiter Platinstreifen ist unter einem Rezipienten in einen Stromkreis einschaltbar. Indem man von unten herauf ein Uhrglas bis an das Platinblech schiebt und es mit einem zweiten Uhrglas bedeckt, entsteht eine kleine Kammer. Die Substanz wird in Mengen von 3 bis 30 mg auf das Blech gebracht und dann zehn bis 15 Minuten erhitzt. Verfasser hat das Verfahren an zahlreichen Mineralien ausprobiert. Ich glaube, daß die Mikrosublimationsmethoden bei entsprechender Verfeinerung der quantitativen Mikroanalyse noch weitere gute Dienste leisten werden. — Ein Erhit-

[40] Biochem. Ztschr. 1914, Bd. 62, S. 266; dazu eine kleine Berichtigung 1915, Bd. 66, S. 512.

[41] Journ. Chem. Soc. 1913, S. 2097; Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 701, 1913, II, S. 1774.

[42] Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 1254, II, S. 411, 569.

zungs-Mikroskop beschreibt Grahmann.[43] Ofen und Mikroskop sind horizontal, die beiden Nicols können gleichzeitig gedreht werden. Mit dem Instrument, das auch zu Schmelzpunktbestimmungen dienen kann, wurde bei Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit eine sprunghafte Aenderung der Doppelbrechung bei bestimmten Temperaturen beobachtet. R. Brandt[44] benutzt zum Erhitzen des Objektträgers eine besonders einfache Heizvorrichtung,[45] welche aus einer einzigen Drahtwindung besteht und an jedem Mikroskop angebracht werden kann.

Zu den wichtigsten Neuerungen gehört das Mikropyrometer von G. K. Burgeß.[46] Bei diesem Apparat wird ein Mikroskop auf eine Substanz eingestellt, die sich, wie beim Apophorometer, auf einem Platin(Iridium)band befindet, welches auf elektrischem Wege in einer passenden Atmosphäre bis zum Schmelzen der Probe erhitzt werden kann. Im Okular ist eine kleine elektrische Glühlampe enthalten, ganz wie beim optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum,[47] welchem Apparat das Mikropyrometer im Prinzip nachgebildet wurde. In den Lampenstrom sind noch ein genaues Ampèremeter und ein regulierbarer Widerstand eingeschaltet. Man verändert die Stromstärke und damit die Helligkeit der Glühlampe so lange, bis Platinstreifen und Kohlenfaden gleiche Helligkeit zeigen, und ermittelt aus der Stromstärke die „schwarze" Temperatur des Streifens. Zur Eichung dienen bekannte Schmelzpunkte (Ni, Pd, Au). Zu einer Bestimmung genügen einige Tausendstel mg. Die Genauigkeit beträgt bis etwa zum Platinschmelzpunkt einige Grade, später (mit Iridium als Unterlage) 15 bis 30°, da in diesem Falle eine Lichtschwächungsvorrichtung benutzt werden muß. — Von verschiedener Seite wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Zuverlässigkeit der Schmelzpunktbestimmungen, welche man mittels des Erhitzungsmikroskops vorgenommen hat, eine geringere ist, als man ursprünglich annahm. Vergleiche etwa die Abhandlungen von H. Leitmeier,[48] R. Nak-

[43] Ztschr. anorg. Chem. 1913, Bd. 81, S. 257.

[44] Ztschr. wissensch. Mikroskop., Bd. 30, S. 479.

[45] Bezugsquelle: Otto Himmler, Mechanische Werkstätte, Berlin.

[46] Physik. Ztschr., Bd. 14, S. 158, Bd. 15, S. 721; Ztschr. anorg. Chem. 1913, Bd. 82, S. 361; Chem.-Ztg. Repert. 1914, S. 33.

[47] Ann. Physik (4), Bd. 10, S. 225 (1903).

[48] Zentralbl. für Mineralog. 1913, S. 513; Ztschr. anorg. Chem., Bd. 81, S. 209; Chem.-Ztg. Repert. 1914, Bd. 45.

ken[49] und H. S. v. Kloosler.[50] — Für biologische Untersuchungen werden jetzt mehrfach Mikrocalorimeter benutzt, welche die Wärmemengen zu messen erlauben, die sich bei Gärungsvorgängen und dergleichen entwickeln; man vergleiche hierüber z. B. M. Rubner, Ernährungsphysiologie der Hefezelle[51] und M. Körösy.[52] — Im Bereich der tiefen Temperaturen sind die interessanten Untersuchungen von W. Wahl[53] fortgesetzt worden, auch H. E. Behnken[54] hat Beiträge zu dem Gebiet geliefert.

D. Capillarität. Hans Schmidt[55] ließ stark verdünnte Salzsäure auf Fließpapier tropfen, das mit einem Indicator getränkt war, und fand den Radius r des durch die Säure erzeugten Kreises in Beziehung zur Konzentration C zu $r = \beta C^n$; der Radius R der wässerigen Zone hingegen ist unabhängig von der Konzentration; auch fand der Verfasser,[56] daß man die Menge der freien Salzsäure im Magensaft mittels Kongopapier auf solche Weise annähernd bestimmen könne. G. Bertrand und H. Agulhon[57] beschreiben ein capillaranalytisches Verfahren zur Bestimmung der Borsäure; die Prüfung von Farbstoffmischungen nach M. Frenkel[58] und das zusammenfassende Referat von E. Lenk über die Capillarananlyse der Milch[59] seien kurz erwähnt. Die I. Traubeschen Untersuchungen über die Beziehungen von Oberflächenspannung zu Giftwirkung usw. wurden fortgesetzt,[60] nebenbei mögen in diesem Zusammenhang auch einige Arbeiten von L. Berczeller angeführt werden.[61]

---

[49] Zentralbl. für Mineralog. 1913, S. 325. An dieser Stelle sei auch auf den lesenswerten Aufsatz über das Schmelzen der Gläser v. E. Zschimmer, Die Naturwissenschaften II, S. 961, aufmerksam gemacht.

[50] Die Naturwissenschaften II, S. 877.

[51] Berlin 1913.

[52] Ztschr. physiolog. Chem., Bd. 86, S. 383.

[53] Chem. Zentralbl. 1913, I, S. 1087, II, S. 480.

[54] Ebenda 1913, II, S. 247.

[55] Ebenda 1913, II, S. 1332; Koll.-Ztschr., Bd. 13, S. 146.

[56] Koll. Ztschr. XII, S. 208.

[57] Chem.-Ztg. 1914, S. 129.

[58] Ann. Chim. analyt. appl., Bd. 18, S. 58.

[59] Die Naturwissenschaften II, S. 813.

[60] Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1072, 1073; 1914, II, S. 1060, 1115.

[61] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. II, S. 1019; Biochem. Ztschr. 1915, Bd. 66, S. 173, 191, 202, 207, 218, 225. Siehe auch Gróh u. Friedel, daselbst, S. 154.

**E. Elektrochemie.** R. Heinze beschrieb eine Apparatur für quantitative Mikroelektrolyse.[62] Das zu bestimmende Metall wird unter Anwendung des Köhlerschen Stativs für Schnellelektrolyse auf einem Platin- oder Golddraht niedergeschlagen, der auf der Nernstwage austariert worden ist; er kann 0·1 mm dick und 13 cm lang sein; während der Elektrolyse ist er auf einen besonderen Kathodenhalter aufgewickelt. Das Anodengestell besteht aus einem gläsernen Ringkörper, welcher gut in die Zelle (von 12 ccm Inhalt) paßt und gleichfalls mit einem Draht bewickelt wird. Eine Anzahl Quecksilberbestimmungen und andere ergaben gute Resultate. A. Grumbach[63] versuchte mittels mikroskopischer Beobachtungen festzustellen, ob die Elektrolyse zugleich mit dem Stromdurchgang einsetzt oder später; bei genügender EMK ist ersteres der Fall. Rideal und Evans[64] geben in einer Abhandlung über einen elektrochemischen Indicator für oxydierende Stoffe einen Hinweis über die Bestimmung sehr kleiner Mengen, z. B. Cl bei 10-millionenfacher Verdünnung. — Die wichtigsten Dienste haben die in Rede stehenden Methoden zweifellos der Radiochemie geleistet. Wenn wir auch auf dieses Gebiet im allgemeinen nicht Rücksicht nehmen können, so muß doch über eine Untersuchung von v. Hevesy und F. Paneth[65] berichtet werden, da sie mehr als spezielles Interesse besitzt. Die beiden Forscher erbrachten den Beweis der chemischen Identität von RaD und Pb dadurch, daß sie aus Emanation reines RaD gewannen, es durch Elektrolyse in Superoxyd verwandelten (Gewichtsmenge etwa $^1/_{200}$ mg) und nun ein galvanisches Element: Superoxyd-RaD-Nitrat-Vergleichselektrode aufbauten. Wurde die Superoxydelektrode durch eine Pb $O_2$-Elektrode ersetzt, so änderte sich die Potentialdifferenz nicht. Noch $^1/_{1000}$ mg $PbO_2$ ist deutlich sichtbar und elektrochemisch wirksam. Ein Zusatz von Blei-Ionen zur RaD-Nitratlösung zeigte genau denselben Einfluß, welchen die RaD-Ionen (und nur diese) nach der Nernstschen Theorie ausüben sollen. An anderer Stelle[66] erfahren wir auch, wie Diffusionsversuche mit kleinen Substanzmengen ausgeführt werden.

[62] Ztschr. angew. Chem., Bd. 27, S. 237; Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 485. Vergl. auch K. Seelis, Ztschr. physik. Chem., Bd. 86, S. 728.

[63] Compt. rend., Bd. 156, S. 542; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. I, S. 1260.

[64] Chem.-Ztg. 1913, S. 816.

[65] Ber. d. chem. Gesellsch. 1914, Bd. 47, S. 2784; Physik. Ztschr., Bd. 15, S. 797; Chem.-Ztg. Repert. 1915, S. 134.

[66] Paneth u. Hevesy, Physikal. Ztschr., Bd. 14, S. 49.

F. **Optische Eigenschaften.** Bemerkenswerte Fortschritte und überreiche Anwendung haben die ultramikroskopischen Methoden aufzuweisen; in bezug auf die Anwendung der mikroskopischen Methoden muß vorwiegend auf den speziellen Teil verwiesen werden. H. Siedentopf[67] empfiehlt ein neues Hilfsobjektiv für Voruntersuchungen mit dem Kardioid-Ultramikroskop. Es führt die Bezeichnung „J*", besitzt 1·8 mm Brennweite, 0·9 Apertur und gibt mit Kompensationsokular 18 eine 2340fache Vergrößerung. Der Vorteil des (Wasserimmersions-)Systems besteht darin, daß man ohne Deckglas beobachten kann, was natürlich die Manipulationen vereinfacht. R. Zsigmondy beschreibt gleichfalls ein neues Immersionsultramikroskop.[68] Um beim Spaltultramikroskop eine intensivere Beleuchtung zu erzielen, wird auch zur Beleuchtung ein Immersions-System verwendet. Die beiden Objektive (Mikroskop- und Beleuchtungsobjektiv) sind an passender Stelle ein wenig abgeschliffen, damit sie einander genügend nahe gebracht werden können. Auf eine Reihe schöner Lichtreaktionen, welche mittels des Kardioid-Kondensors ausgelöst werden können (wie Ausscheidung von Schwefel aus der Lösung in $CS_2$, Reduktion Fehlingscher Lösung u. a.), macht Wilh. Biltz[69] aufmerksam; zur Reinigung der Quarzküvette empfiehlt er gegebenenfalls vorsichtiges Schmelzen mit $KHSO_4$ im Platintiegel. — Masamichi Kimura veröffentlichte eine ultramikroskopische Untersuchung[70] der Kataphorese kolloider Lösungen und eine Theorie der Koagulation. Die Elektrolyse wird zwischen zwei außerordentlich feinen Platindrähten im Kardioid-Ultramikroskop verfolgt. W. Mecklenburg gab ein Instrument zur Messung des Tyndalleffekts an, das er „Tyndallmeter" nennt;[71] natürlich ist es auch zur Untersuchung von Fluoreszenzerscheinungen geeignet. Des allgemeinen Interesses halber sei an dieser Stelle auch die Untersuchung von R. Lorenz und W. Eitel erwähnt,[72] welche Ultramikroskop und Kinematograph kombinierten, um die örtliche Verteilung und die

---

[67] Kolloid. Ztschr. 1913, Bd. 12, S. 68. Bezugsquelle: C. Zeiß, Jena.

[68] Chem.-Ztg. 1913, S. 1171; Physikal. Ztschr., Bd. 14, S. 975. Anleitung zum Gebrauch: Kolloid. Ztschr., Bd. 14, S. 281. Bezugsquelle: R. Winkel, Göttingen.

[69] Kolloid. Ztschr. 1913, Bd. 12, S. 296; Chem.-Ztg. Repert, 1913, S. 672.

[70] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 1, S. 96.

[71] Kolloid Ztschr., Bd. 14, S. 172; Bd. 15, S. 149.

[72] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 87, S. 357.

Zählung von Rauchteilchen in Luft zu ermitteln bzw. zu ermöglichen. Vielfach hat man sich nephelometrischer Methoden zur Bestimmung kleiner Substanzmengen bedient. Wir erwähnen an dieser Stelle zunächst eine Arbeit von Ph. A. Kober,[73] welcher Eiweißkörper und Aminosäuren unter Adaptierung eines Dubosqschen Colorimeters[74] bestimmt und hiebei genauere Zahlen erhält, wie mit dem Nephelometer von Richards und Wells. Auch gestattet jenes die Anwendung kleinerer Flüssigkeitsmengen. (Auf ein weiteres Verfahren, das Kober gemeinsam mit K. Suguira ausarbeitete, kommen wir noch zurück.) Folin[75] schlägt nephelometrische Methoden zur Bestimmung von Aceton, Acetessigäther, β-Oxbuttersäure und Eiweiß im Harn vor.

Sehr wichtig für unser Gebiet ist eine Veröffentlichung von H. Lehmann über das Luminescenz-Mikroskop, seine Grundlagen und seine Anwendung.[76] Da über den Gegenstand schon im vorigen Bericht referiert worden ist, sei nur folgendes nachgetragen: Durch Beobachtung des Luminescenzspektrums wird Calciumaluminat als Bestandteil der synthetischen Zemente nachgewiesen; sein Spektrum ist dem des Rubins ähnlich. An pflanzlichen Präparaten reicht ein einziges Chlorophyllkorn zur Hervorbringung des Luminescenzspektrums aus. Prächtig läßt sich die Calomelbildung (durch Sublimation von Sublimat oder Berührung mit Quecksilber) wahrnehmen. Die Doppelcyanide des Platins fluorescieren so stark, daß das Auge geblendet wird. Viele Erscheinungen harren noch der Aufklärung und fordern zur weiteren systematischen Prüfung heraus. Auf den Einfluß geringfügiger Beimengungen ist letzthin schon hingewiesen worden, jetzt erfahren wir unter anderem noch, daß die Fluorescenz des Flußspats wahrscheinlich durch einen organischen Stoff hervorgerufen wird. Die Lektüre des Originals sei den Interessenten wärmstens empfohlen. — Ueber Mikrospektrographie vergleiche man die Untersuchungen von Wychgram;[77] M. Gom-

[73] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. I, S. 1285, 1522.

[74] Einen analogen Vorschlag machte etwas später Dienert, Compt. rend. Bd. 158, S. 1117.

[75] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 2, S. 661, 662.

[76] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 30, S. 417; Chem.-Ztg. 1912, S. 1095; vergl. etwa auch Wasitzky, Pharm. Post 1913, Bd. 46, S. 877; G. Trümpler, Kolloid. Ztschr. 15, 10 und die zusammenfassende Darstellung von Estrup, Chem.-Ztg. 1914, S. 451.

[77] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 29, S. 339.

pel und V. Henri[78] haben kleine Mengen von Alkaloiden auf spektrometrischem Wege ermittelt. Wichtiger für unsere Zwecke ist der mit weißem Licht arbeitende Mikropolarisationsapparat von C. Neuberg.[79]

Unter den besonderen Methoden erwähnen wir eine Arbeit von Bouty,[80] welcher die dielektrische Kohäsion seltener Gase mit kleinen Mengen, z. B. 5 bis 6 ccm bestimmte und die Methode für die Verfolgung der Reinigungsphasen wertvoll fand. Jul. Donau entdeckte eine eigenartige Lumineszenzerscheinung,[81] welche sich einstellt, wenn Wismut- oder Mangan-Spuren auf einer Kalkunterlage kurze Zeit in die Wasserstoffflamme gebracht werden. Das Phänomen ist bei Wismut blau, bei Mangan orange, es erlaubt den Nachweis von 0·0001 γ beim ersteren, von 0·001 γ beim letzteren Metall und stellt somit eine der feinsten Reaktionen dar. Nach einer eigenartigen Methode ermittelten v. Hevesy und Paneth[82] die Löslichkeit von Bleisulfid und Bleichromat. Da sich RaD auf keine Weise von Blei trennen läßt, kann man ersteres in einer Mischung der beiden als Indicator benutzen; indem man die Aktivität des betreffenden Lösungsrückstandes mißt und das Mischungsverhältnis der Komponenten berücksichtigt, ergibt sich eine feine Methode der Gewichtsbestimmung. Das Verfahren hat gegenüber der Wägung mit der Mikrowage den Vorteil, daß man von Verunreinigungen unabhängig ist. H. Freundlich und G. v. Elissafoff[83] bestätigen die Zweiwertigkeit des Radiums mit Substanzmengen von 1 bis 10 γ auf Grund der Erniedrigung der Elektroendosmose. Als Beispiel, wie verschiedenartige Möglichkeiten zum Nachweis von Spuren vorliegen, sei noch auf die Untersuchungen von K. A. Hofmann, Erhart und Schneider[84] hingewiesen, nach welchen 6 γ Osmiumtetroxyd infolge katalytischer Beeinflussung eine beträchtliche Temperaturerhöhung in einem Gemisch von 15 g Arsenik, 10 g Kaliumchlorat und 25 g Wasser her-

[78] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 408; Chem.-Ztg. 1913, S. 848.

[79] Biochem. Ztschr., Bd. 67, S. 102. Bezugsquelle: Schmidt & Haensch, Berlin. Preis etwa 400 M.

[80] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 1, S. 493, 987; Bd. 2, S. 118.

[81] Monatsh. Chem., Bd. 34, S. 949; Chem.-Ztg. 1913, S. 727.

[82] Monatsh. Chem., Bd. 34, S. 1401; Ztschr. anorg. Chem., Bd. 82, S. 223; Chem.-Ztg. 1913, S. 726.

[83] Physikal. Ztschr. 1913, Bd. 14, S. 1052; Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 469.

[84] Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 46, S. 1657; Chem.-Ztg. Rep. 1913, S. 406.

vorbringen. Hier eröffnet sich den Mikromethoden ein noch fast unbebautes Feld. — Auf weiter abliegende Untersuchungen von R. E. Liesegang und anderen sei wieder nur kurz verwiesen.[85]

## II. Spezielle Mikrochemie und mikrochemische Analyse.

Unter den Arbeiten, welche auf das ganze Gebiet Bezug haben, erwähnen wir zunächst eine unter W. Böttgers Leitung ausgeführte Untersuchung von M. Gorsky über die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.[86] Verfasser führt an Stelle der von mir vorgeschlagenen „Aequivalentempfindlichkeit" die „Atomempfindlichkeit" ein und versteht darunter dasjenige größte Volumen in Litern, in welchem wenigstens ein Atom- oder Formelgewicht des Stoffes enthalten sein muß, damit eine unter bestimmten Bedingungen noch erkennbare Reaktion eintritt. An Neuerungen, die uns interessieren, wird in der Arbeit ein Apparat zur Beurteilung feiner Trübungen[87] angegeben, der aus einem schwarz ausgekleideten Kasten und einer Bogenlampe mit Sammellinse besteht. H. Friedenthals Arbeit über die Zentrifuge[88] sei wegen der Wichtigkeit erwähnt, die diesem Gerät für unsere Zwecke zukommt. Ueber eine einfache Methode zur Untersuchung von Zentrifugaten berichtet G. C. van Walsem.[89] Nachdem man die bekannten (Aluminium-)Schutzhülsen mit Wasser gefüllt hat, bringt man die zu zentrifugierende Flüssigkeit in eine „Zentrifugierpipette" (ausgezogene Glasröhre), verschließt oben mit einem Kork, unten (wenn nötig) mit einem Stück Filtrierpapier und zentrifugiert. Hernach ist das Sediment leicht auf den Objektträger zu bringen. C. Strzyzowski gibt ein neues Verfahren der Mikrofiltration an,[90] das empfohlen zu werden verdient. Der zu filtrierende Tropfen von z. B. 0·005 ccm kommt in

[85] Kolloid. Ztschr., Bd. 12, S. 74, 181, 269, 318; Bd. 14, S. 31; Bd. 15 S. 18; Ztschr. physikal. Chem., Bd. 88, S. 1; ferner E. Küster, Kolloid Ztschr., Bd. 13, S. 192, Bd. 14, S. 307; F. Hatschek, Bd. 14, S. 115. Dreaper, Bd. 14, S. 163.

[86] Ztschr. anorgan. Chem. 1913, Bd. 81, S. 315.

[87] Vergl. auch Böttgers qualitative Analyse, 3. Aufl., S. 158. Einen ähnlichen Apparat empfiehlt auch H. Becker als „Fluoroskop nach Schardt". Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1265.

[88] Kolloid. Ztschr., Bd. 15, S. 75.

[89] Ztschr. wissenschaftl. Mikroskop., Bd. 31, S. 40.

[90] Oesterr. Chem.-Ztg. 1913, S. 123; Chem.-Ztg. Rep. 1913, S. 405

ein Trichterchen[91] von z. B. 6 mm oberem Durchmesser, von beiläufig derselben Tiefe und von etwa 20 mm Gesamtlänge, in dessen Spitze sich etwas Asbest befindet. Die Filtration selbst wird mittels der Zentrifuge besorgt. Besondere Vorteile des Verfahrens sind: geringe Verluste und die Möglichkeit, auch sehr feine Niederschläge — Strzyzowski hat unter anderen Bakteriensuspensionen filtriert — abtrennen zu können. R. Zsigmondy verbesserte seinen Ultrafiltrationsapparat[92] (vergleiche den letzten Bericht) durch Einführung eines Papierfilters als Unterlage für das empfindliche Kollodiumhäutchen. — Ueber die Herstellung von Dünnschliffen und Dauerpräparaten aus Salzschmelzen vergleiche E. Korreng,[93] über eine Kanne, aus welcher man den zum Deckglasverschluß dienenden venetianischen Terpentin bequem entnehmen kann, siehe M. Plant.[94] — A. Noll benutzt Verdauungsversuche zur Trennung von Fett und Eiweiß[95] — Schließlich sei noch auf eine bemerkenswerte Anwendung der H. Behrens schen Methoden aufmerksam gemacht: W. Gray konnte mittels der Tripelnitritreaktion[96] in einer Röhre, welche ursprünglich reine Emanation enthielt, und die später RaD und RaG enthalten mußte, Blei nachweisen, welche drei Elemente sich ja chemisch nicht unterscheiden lassen.[97] — Die von den Mineralogen ausgearbeiteten Färbungsmethoden sind vielfach weiter studiert worden; bei dem vorwiegend mineralogischen Interesse dürfen wir uns mit der Aufzählung einiger Arbeiten begnügen.[98]

**A. Qualitativer Teil. 1. Anorganische Stoffe.** Wir müssen uns unter Vernachlässigung der Reaktionen auf „Spuren"

---

[91] Bezugsquelle: F. Hugershoff, Leipzig.

[92] Ztschr. angew. Chem., Bd. 26, I, S. 447. Vergl. auch Bechhold, daselbst S. 472, Kirschbaum, Biochem. Ztschr., Bd. 64, S. 495 und Friedenthal, Chem.-Ztg. 1913, S. 441.

[93] Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 614.

[94] Ztschr. wissensch. Mikroskop., Bd. 30, S. 476.

[95] Chem. Zentralbl. 1913, II, 381; vergl. mein Lehrbuch S. 200.

[96] Lehrbuch S. 80.

[97] S. z. B. Großmanns Fortschritte Bd. 9, S. 133.

[98] St. J. Thugutt, Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1077, 1080, 1081, 1821; 1914, II, S. 1118, 1122; Ztschr. Krystallop., Bd. 53, S. 80; H. Michel, Koll. Ztschr., Bd. 12, S. 165, B. 14, S. 146; K. Spangenberg, Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 1511; K. Grünberg, Ztschr. anorg. Chem. 1913, Bd. 80, S. 337.

wesentlich mit solchen Mikroreaktionen beschäftigen, welche mit oder ohne Benutzung des Mikroskops etwa im Tropfen ausgeführt werden können. — Zum Nachweis von Jod (im Harn) benutzt Erdmann[99] Quecksilberchlorür, welches in der am Objektträger befindlichen Probe nach Losser eine intensive Gelbfärbung hervorruft; Grenze etwa 0,01 %. Für die Erkennung von Arsen bei Gegenwart von viel Chlorid empfiehlt Denigès[100] Zusatz von ammoniakalischer Magnesiamischung, wobei Arsenate einzelne Prismen liefern, während Phosphate Konglomerate erzeugen sollen. Bei der Wichtigkeit, welche dem Quarzglas für mikrochemische Zwecke zukommt, sei auf die Studien aufmerksam gemacht, welche R. Rieke und K. Endell,[101, 102] und Feuner[103] unternahmen; es werden hiebei namentlich die Kornvergrößerung und Sinterung, sowie die Christobalitbildung berücksichtigt. Um Borsäure in Silicaten aufzufinden, schließt Canaval[104] durch Schmelzen mit Kieselsäure und Bleioxyd (vergleiche den vorigen Bericht) auf, behandelt mit Schwefelsäure und prüft mittels Flammenfärbung. Einen weiteren Beitrag zum Borsäurenachweis lieferte L. Robin,[105] der seine Mimosablutenreaktion so verfeinerte, daß nunmehr 0,02 γ Bor in 1 ccm erkennbar sind. M. Wagenaar[106] benutzt Cäsiumchlorid als Reagens auf Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, Co, Al, Cr, Zn; Rubidiumchlorid für Sb, Sn, Bi, Cu, Cd, Al, Cr. Jul. Peterson[107] oxydiert Antimonsulfid mittels Natriumsuperoxyds, das man der Probe bei gewöhnlicher Temperatur zusetzt; man erwärmt hierauf bis zum Sieden und erhält nach dem Abkühlen die bekannten Krystalle von Natriumantimonat. Im Filtrat kann mittels Bettendorffs Reagens auf Arsen gesucht werden; als Makroreaktion beschrieben, aber sicher für unsere Zwecke brauchbar. Zur Erkennung von Magnesimusulfat (in Safran) verwendet Nestler[108] die Bildung feiner Nadeln, welche sich auf Zusatz von Chloralhydrat einstellen; natürlich sollen sie noch weiter geprüft werden. Von

[99] Chem. Zentralbl. 1914, I, S. 1221.
[100] Ztschr. analyt. Chem., Bd. 53, S. 405.
[101] Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 504.
[102] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 79, S. 239.
[103] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 85, S. 133.
[104] Ztschr. Krystallogr., Bd. 51, S. 627.
[105] Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 533.
[106] Chem. Zentralbl. 1913, I, 1362.
[107] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 88, S. 108.
[108] Chem.-Ztg. Repert. 1915, S. 150.

Gino Gallo[109] rührt eine ausführliche Untersuchung über den Gips her, welcher wir entnehmen, daß der Abbindungsvorgang unter dem Mikroskop beim reinen Halbhydrat gut beobachtet werden kann, wenn man das Pulver am Objektträger mit einem Deckglas bedeckt, welches mit etwas Wasser benetzt ist; die Krystalle des Halbhydrats gehen in Lösung, und das Dihydrat erscheint als dichter Nadelfilz. Beim gewöhnlichen Gips sieht man zum kleinen Teil stärker doppelbrechende Krystalle, die an Halbhydrat erinnern, zum größten Teil faserige, doppelbrechende Massen, die vollkommen dem Produkt gleichen, das durch Erhitzen des Dihydrats auf 145° und Stehenlassen an der Luft gebildet wird. Man beobachtet beträchtliche Kontraktion und die Krystalle des Dihydrats erscheinen in wassergefüllten Hohlräumen; nach und nach durchsetzen jene die ganze Masse. Anhydrit scheint sich zuerst in die Nadeln des Halbhydrats zu verwandeln; dieses geht in Lösung und an seiner Stelle entsteht schließlich das Dihydrat. Aus einer gleichfalls inhaltreichen Arbeit von R. Grengg[110] über den Gips sei nachstehendes hervorgehoben: Halbhydrat, das leichter löslich ist, bildet den Hauptbestandteil des Stuckgipses; es zeigt kleine rhombische Kryställchen von hexagonalem Habitus. Beim Erhitzen unter Paraffinöl am Objektträger bei aufgelegtem Deckglas (empfehlenswerte Untersuchungsmethode für die verschiedenen Gipssorten!) erhält man zunächst löslichen Anhydrit, der mit dem Halbhydrat isomorph mischbar ist, später unlöslichen Anhydrit. Auch diese beiden werden optisch charakterisiert. Bei nicht zu kurzem Erhitzen auf Rotglut entsteht zuerst eine glasige Masse, wobei bereits $SO_3$ abgegeben wird (Estrichgips). Noch länger erhitzt, werden die isotropen Massen wieder doppelbrechend. Das freie CaO kann unter anderem mikrochemisch mittels Glycerin nachgewiesen werden (Lösung, Bildung charakteristischer Kryställchen). Totgebrannter Gips ist hauptsächlich unlöslicher Anhydrit. Das (langsame) Erhärten des Estrichgipses geht wesentlich so vor sich, daß das Wasser zunächst die Abgabe von CaO veranlaßt; das in außerordentlich feiner Verteilung übrig bleibende $CaSO_4$ vermag sich danach zu hydratisieren. Vergleiche auch noch die Arbeit von Cavazzi,[111] nach welchem beim Erhärten auch gelatinöses $CaSO_4$ eine Rolle spielt. Eine neue Reaktion auf Aluminium beschreibt

[109] Chem. Zentralbl. 1914, II, S. 1075.
[110] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 90, S. 327.
[111] Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 398.

Fr. Rathgen[112]: Das feingepulverte Mineral wird in einem etwa 1 cm hohen Platintiegel mit 1/8 bis 1/4 ccm krystallisiertem Fluorammonium und mit 4 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure verrührt. Man erwärmt zuerst 10 cm über dem Zündflämmchen, nach dem Ruhigwerden des Tiegelinhalts vertreibt man die Schwefelsäure und erhitzt schließlich einen Augenblick auf Rotglut. Nach dem Erkalten wird auf den Objektträger gespült und bei 300 bis 400facher Vergrößerung geprüft, wobei regelmäßige Sechsecke wahrgenommen werden, die optisch wesentlich mit Korund übereinstimmen. E. Kratzmann benutzt (für botanisch-mikrochemische Zwecke)[113] eine Mischung von 2 Mol. Cs Cl und 8 Mol. $H_2SO_4$ und findet, daß das Aluminium in der Pflanze zu den verbreitetsten Elementen zählt. H. Michel stellt interessante Unterschiede zwischen Birma- und Siamrubinen[114] fest, welche Unterschiede sich leicht unter dem Mikroskop beobachten lassen. Eine ausführliche Untersuchung von E. T. Allen, J. L. Crenshaw und H. E. Merwin betrifft die Sulfide von Zink, Cadmium, Eisen und Quecksilber,[115] aus der nur einige wenige Resultate herausgegriffen werden können. Unter anderem wird beim Schwefelquecksilber eine neue Modifikation entdeckt („β'Hg S"). Nach den mikroskopischen Befunden (ausgeführt von H. E. Merwin) fällt ZnS zuerst flüssig aus; das Material hat unter allen Modifikationen dieser Substanz den kleinsten Brechungsindex; durch Erhitzen entsteht (unter sehr verschiedenen Bedingungen, auch z. B. im Schmelzfluß) Sphalerit (tesseral) mit dem Brechungsindex 2·34. Auch Wurtzit kann sich z. B. aus sauren Lösungen oder durch Sublimation bilden. Die Umwandlung Sphalerit — Wurtzit läßt sich am Eintreten der Doppelbrechung feststellen. Schwefelcadmium fällt gleichfalls zuerst flüssig aus, verwandelt sich aber bald in die (einzige) krystallinische Modifikation. Besonders schöne Krystalle liefert die Einwirkung von $H_2S$ auf Cd-Dampf. β'Hg S erhält man nur in kleinen hexagonalen Krystallen, sie sind sternförmig gruppiert, in der Farbe dem Zinnober gleich, doch im Brechungsindex verschieden. Die dritte Form (α Hg S) dürfte mit dem natürlichen Metacinnabarit identisch sein; schwarze Kryställchen, spindelförmige Strahlen, die sich in rechter

[112] Ztschr. analyt. Chem. 1914, Bd. 53, S. 33; Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 114.
[113] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 1, S. 1459.
[114] Ztschr. Krystallogr., Bd. 53, S. 533.
[115] Ztschr. anorgan. Chem. 1912, Bd. 79, S. 125; Chem.-Ztg. Repert. 1913, S. 295.

Winkeln treffen. Zinnober (die stabilste Form) entsteht stets aus alkalischen Lösungen. Auf die Fortsetzung der Untersuchung [116] können wir nur kurz verweisen, da sie in mikrochemischer Hinsicht weniger Neues enthält. — Wenn wir am Schlusse dieses Abschnittes noch auf die Untersuchungen von A. Gutbier [117] und seinen Mitarbeitern aufmerksam machen, so geschieht dies, um die sicher recht mannigfaltige Anwendungsmöglichkeit vieler hier zum erstenmal beschriebenen, gut krystallisierenden Stoffe auf mikrochemischem Gebiet zu betonen.

2. Organische Stoffe. D. Vorländer und O. Nolte [118] fanden mittels des Polarisationsmikroskopes zwei isomere Formen des Natriumacetats, von welchen die eine wahrscheinlich monoklin, die andere rhombisch ist. Umwandlungspunkt etwa 198°; keine krystallinisch-flüssige Form. L. Martinotti [119] schlägt zum Nachweis von Fett vor, das Präparat zuerst mit Chrysoidin, danach mit Bichromat zu behandeln. Fr. Flade [120] untersuchte die Gallerten aus malonsaurem Barium, welche entstehen, wenn man äquivalente Mengen von Aetzbaryt und Malonsäure in Methylalkohol mit Glycerin versetzt. Die Gallerten bestehen aus einem Aggregat feinster Nadeln. E. Leschke [121] benutzt Mercurinitrat zum histochemischen Harnstoffnachweis (in der Leber); die bekannte Doppelverbindung wird mittels Schwefelwasserstoff in Quecksilbersulfid verwandelt. Die schöne Reaktion von Fosse, Harnstoff mittels Xanthydrol in essigsaurer Lösung in die Nadeln des Dixanthylharnstoffs überzuführen [122] gelingt nach A. Grutterink (Privatmitteilung) nach dem H. Behrens schen Verfahren, d. h. durch Einlegen des festen Reagenses in die zu untersuchende Lösung. Die Reaktion ist übrigens auch zu quantitativen Bestimmungen verwendet worden. M. Wagenaar empfiehlt [123] Sublimat als Reagens auf Caffein, Theobromin und Theophyllin; für den Nach-

[116] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 90, S. 107.
[117] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 85, S. 353; Bd. 86, S. 169.
[118] Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 46, S. 3199; Chem.-Ztg. Rep. 1913, S. 661.
[119] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 2, S. 576.
[120] Ztschr. anorg. Chem., Bd. 82, S. 173; Chem.-Ztg. 1913, S. 976, vergl. auch E. Deiß, Ueber Manganoarsenatgallerten; Chem.-Ztg. Rep. 1915, S. 175; Kolloid. Ztschr., Bd. 14, S. 139.
[121] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 2, S. 1278.
[122] Compt. rend. 1913, Bd. 147, S. 948; Chem.-Ztg. 1914, S. 49, 944, 1196.
[123] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 1, S. 1026.

weis der erstgenannten Stoffe gibt auch O. Tunmann[124] Vorschriften, namentlich empfiehlt er die Krystallisation aus einer konzentrierten wässerigen Lösung von Chloralhydrat. Eine ultramikroskopische Untersuchung über die Pseudokrystalle der Stärke und über die Krystalle der Glucose führten Malfitano sowie Malfitano und Meschkoff aus.[125] Danach sind die sogenannten Stärkekrystalle durchsichtige Teilchen einer erstarrten Gallerte, welche mit heißem Wasser in deutlich wahrnehmbare Fragmente zerfallen. H. Ambronn verdanken wir eine Untersuchung über das Verhalten der nitrierten Cellulosen im Polarisationsmikroskop.[126] Während die reine Baumwolle in bezug auf die Längsrichtung positiv doppelbrechend ist, nimmt die Anisotropie beim Uebergang in die Kollodiumwolle zwar ab, doch bleibt der Charakter der Doppelbrechung erhalten. Werden weitere Nitrogruppen eingeführt, so schlägt das Vorzeichen in das entgegengesetzte um. Bei dem Stickstoffgehalt von 11·8 % ist keine Doppelbrechung vorhanden. Man kann also auf optischem Wege feststellen, ob eine Faser gleichmäßig nitriert ist. Bei der Ramiefaser konnte Ambronn die fortschreitende Nitrierung unter dem Mikroskop gleichfalls verfolgen. Reduktionsmittel machen den Prozeß auch in optischer Beziehung rückgängig. Bei Färbeversuchen hat sich das interessante Resultat ergeben, daß durch die Nitrierung keine Umlagerung der Achsen des Absorptionsellipsoids bewirkt wird. Im UV-Licht senden die Fasern, gleichgültig ob nitriert oder nicht, Lumineszenzstrahlung aus, deren Intensität mit steigendem Stickstoffgehalt abnimmt. Der Polarisationszustand des ausgestrahlten Lichtes ändert sich dabei nicht. Im Sinne der Mineralogie kann man den Nitrierungsprozeß als eine Art von Pseudomorphose auffassen. — Tunmann weist Zimtsäure durch Mikrosublimation[127] nach. Räuchert man das Sublimat mit Brom, so erhält man das schön aus Schwefelkohlenstoff krystallisierende und kräftig polarisierende Dibromid.[128] Eine Arbeit von H. Loewen behandelt das Problem der Vulkanisation des Kautschuks.[129] Mengt man Para mit 10 % Schwefel, preßt bei 80° C ein Deckglas auf und erhitzt im Trockenschrank auf 130 bis

[124] Pharm. Zentralh. 1913, S. 1065.
[125] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 492, 493.
[126] Kolloid. Ztschr. 1913, Bd. 13, S. 200.
[127] Pharm. Zentralh. 1913, S. 134. Vergl. den vorigen Bericht.
[128] Vergl. Lehrbuch, S. 170.
[129] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 918.

140° C, so kann man bei zeitweiser mikroskopischer Verfolgung des Prozesses das Verschwinden des Schwefels feststellen. In den ersten Stadien krystallisiert der Schwefel beim Erkalten noch aus, später tritt keine Abscheidung mehr ein. Ueber die Mikrochemie einer Reihe von Pflanzenstoffen liegt eine erhebliche Zahl von Abhandlungen vor; bei dem vorwiegend botanischen oder pharmazeutischen Interesse desselben genüge ein knapper Hinweis auf die Autoren; es sind dies etwa Deniges,[130] G. Heyl und P. Kneip,[131] K. Peche,[132] Reichard[133] und Senft.[134] Aus den Arbeiten O. Tunmanns heben wir eine über den Nachweis des Cantharidins,[135] eine über Quercetin[136] und eine über Santonin[137] hervor. Ueber die Anwendung der Pikrolonsäure als Reagens auf Hydrastin und Berberin berichtete Ad. Mayrhofer in einer Arbeit,[138] in der auch das Fluoreszenzmikroskop zur Erkennung der beiden Stoffe herangezogen wird. Gleichfalls wesentlich vom Standpunkt der angewandten Mikrochemie erwähnenswert sind die Arbeiten von E. Covelli über Teichmann-Krystalle,[139] sowie verschiedene Arbeiten über die bekannte Ninhydrinreaktion;[140] ich glaube, daß diese Reaktion aber noch weiter mikrochemisch studiert werden sollte.

B. Quantitativer Teil. Ueber die Fr. Pregl schen Methoden veröffentlichte bekanntlich Dubsky vor einiger Zeit einen Bericht,[141] welcher den Lesern der „Chemiker-Zeitung" bekannt ist. Da die Grundzüge der Methoden schon im letzten Referat auseinandergesetzt worden sind und da Dubskys Bericht durch neuere Erfahrungen Pregls schon teilweise überholt ist, dürfte dieser Hinweis genügen. Vielleicht ist eine Bemerkung über die

---

[130] Mikrochem. Cocainnachweis, Ztschr. anal. Chem., Bd. 53, S. 407.
[131] Embelisaure, Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 1342.
[132] Myrosin, Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 2, S. 270.
[133] Digitonin, Pharm. Zentralh., Bd. 54, S. 217.
[134] Ueber Antrachinone u. über Hydrastin u. Berberin, Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 1, S. 80; Bd. 2, S. 82.
[135] Gehes Bericht 1914, S. 177.
[136] Pharm. Zentralh. 1914, S. 619.
[137] Apoth.-Ztg. 1913, Nr. 28.
[138] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 2, S. 736.
[139] Chem. Zentralbl. 1914, Bd. 1, S. 1377.
[140] Biochem. Ztschr., Bd. 55, S. 357; Bd. 59, S. 249; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 384, Biochem. Ztschr., Bd. 67, S. 56, 208.
[141] Chem.-Ztg. 1914, S. 505, 510, 767.

wirtschaftliche Seite der Methoden am Platz. Nach einer ganz beiläufigen Schätzung wurden im Jahre 1913 in den deutschen Zeitschriften rund 6000 Elementaranalysen veröffentlicht. Rechnet man für die nichtdeutschen Zeitschriften ebensoviel und nimmt man weiter an, daß von den in den Instituten ausgeführten Analysen etwa die Hälfte publiziert wird, so ergibt sich eine Zahl von mehr als 20.000 Elementaranalysen, in welchen jährlich mehrere kg kostbarsten Analysenmaterials verbrannt werden. Diese Menge könnte durch eine allgemeine Einführung der Pregl'schen Methoden auf nahezu den hundertsten Teil herabgesetzt werden.[142] Erfahrungen über Mikro-Kjeldahl-Bestimmungen und Verbesserungen an der Pilch'schen Apparatur teilt A. V. Sahlstedt[143] mit. Vergleiche hiezu auch Hottinger.[144] Eine größere Reihe von Autoren beschäftigte sich mit der Bestimmung von Harnstoff und von Aminostickstoff; da das Fosse'sche Verfahren schon berührt worden ist, könnte folgende Gruppierung gemacht werden: a) Bestimmungen nach dem Hypobromitverfahren wurden ausgeführt von Heyninx (s. oben), von A. Guillaumin[145] und von W. Löb und A. Piorok,[146] in letzterer Arbeit kann auch über die einschlägige Literatur nachgesehen werden; b) Donald D. van Slyke modifizierte seine Methode derart, daß Mikrobestimmungen mit 1·5 mg Aminostickstoff mit einer Genauigkeit von 1% möglich sind. Das Verfahren[147] benutzt eine in $^1/_{50}$ ccm geteilte Bürette, es gestattet bei günstiger Zimmertemperatur 10 Analysen in der Stunde auszuführen.[148] c) Vielfach werden kleine Stickstoffmengen durch eine Kombination des Kjeldahl-Verfahrens mit der Neßler-Methode ermittelt; vergleiche hierüber Stanford[149] oder die

---

[142] Es soll damit selbstverständlich nicht der Wunsch nach einer Verminderung des Aufwandes für die chemische Forschung ausgedrückt werden, ich möchte nur betonen, daß wir mit dem gegebenen Aufwand mehr erreichen könnten.

[143] Skand. Archiv Physiol., Bd. 31, S. 367.

[144] Biochem. Ztschr., Bd. 60, S. 345. Ueber Mikro-Kjeldahlbestimmungen vergl. u. a. auch Abderhalden, Fermentforschung I, S. 20

[145] Chem.-Ztg. Rep. 1914, S. 70.

[146] Biochem. Ztschr., Bd. 65, S. 273.

[147] Ueber die Prinzipien vgl. Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 43, S. 3170

[148] Journ. Biolog. Chem. Oct. 1913, S. 121. Vergl. auch Biochem Ztschr. Bd. 62, S. 157.

[149] Ztschr. physiol. Chem., Bd. 86, S. 219.

ältere Arbeit von Folin und Farmer.[150] Mit dem Gegenstand befassen sich ferner die Untersuchungen von E. K. Marshall jr.,[151] C. Bock[152] und L. Kristeller,[153] letzterer arbeitet z. B. mit bloß 0·1 ccm Serum. Endlich sei hier das K'obersche Mikroverfahren[154] erwähnt, nach welchem Aminosäuren, Polypeptide und Pepton in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in komplexe Kupferverbindungen übergeführt werden, die man danach mit Jodlösung bzw. Thiosulfat titriert; dabei ist Zusatz einer sogenannten Pufferlösung (Borat) erforderlich. Ueber die Einzelheiten vergleiche das Original.

Auf dem Gebiete der Ermittlung von Blutbestandteilen veröffentlichte Ivar Bang eine Reihe von Abhandlungen,[155] zu welchen sich auch andere Autoren geäußert haben. Bang geht von dem Gedanken aus, daß von Serienuntersuchungen des Blutes wichtige Aufschlüsse zu erwarten sind; solche Untersuchungen müssen mittels Mikromethoden ausgeführt werden, da alle anderen Methoden den kleineren Versuchstieren eine solche Blutmenge entziehen, daß sie nicht mehr als physiologisch funktionierend angesehen werden können. Zuerst lehrte Bang die Bestimmung von Blutzucker und Kochsalz (Chlorion). Das Verfahren besteht darin, daß man das Blut von einem Stückchen besonders gereinigten, dicken Filtrierpapier aufsaugen läßt, dessen Gewichtszunahme auf einer Torsionswage von Hartmann und Braun (vergleiche den vorigen Bericht) bestimmt wird, die einen Wägungsbereich von 600 mg besitzt. 2 bis 3 Blutstropfen im Gewichte von rund 100 mg genügen; die Wägung dauert nur einige Sekunden. Für die Zuckerbestimmung wird das Papier mit heißem Salzwasser ausgezogen und die Titration mittels Kupfer und Jodlösung besorgt. Die letztere ist $n/_{100}$ bzw. $n/_{200}$, die Büretten von 2 ccm Inhalt sind in $^1/_{50}$ ccm

---

[150] Chem. Zentralbl. 1912, Bd. 2, S. 760.

[151] Ebenda 1913, Bd. 1, S. 2069; Bd. 2, S. 1827.

[152] Ebenda 1913, Bd. 1, S. 2068.

[153] Ebenda 1914, Bd. 2, S. 1288.

[154] Ph. A. Kober u. K. Sugiura, Journ. Amer. Chem. Soc. 1913, S. 1546; Chem.-Ztg. Repert. 1914, S. 306.

[155] Biochem. Ztschr., Bd. 49, S. 1, 19, 40, 81; Bd. 51, S. 193; Bd. 57, S. 300. Vergl. auch Bang, Blutzucker, Wiesbaden 1913; ferner etwa noch: Biochem. Ztschr., Bd. 52, S. 1; Bd. 54, S. 252; Bd. 56, S. 159; Bd. 59, S. 166; Bd. 60, S. 346; Bd. 63, S. 477; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. II, S. 1521; 1914 Bd. 1, S. 46.

geteilt. Die Bestimmungen erfordern eine besondere, aber einfache Apparatur,[156] sie fallen auf 0·1 mg genau aus, wenn Bangs Vorschriften sorgfältig eingehalten werden. Für die Kochsalzbestimmung koaguliert man mit heißer salpetersaurer Magnesiumsulfatlösung, fällt mit $^1/_{100}$ n-Silberlösung, setzt Kieselgur zu, um das Chlorsilber zu ballen, filtriert und fügt zunächst eine Jodid-Jodatlösung hinzu, welche dem ursprünglich angewandten Silber entspricht. Hierauf folgt ein Zusatz von Stärke und Titrieren mit Silber bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Wasserbestimmung im Blut erfolgt durch Trocknen der Papierstückchen; weitere Arbeiten berichten über die Bestimmung von Gesamtstickstoff und von Extraktivstickstoff. Rogée und Fritzsch[157] bestimmen das Chlor in etwa 1 ccm Blut durch Verdünnung mit Wasser, Zusatz von Eisenoxydhydrat und Magnesiumsulfat, Filtrieren und Titrieren eines aliquoten Teils des Filtrats nach Mohr mittels $^1/_{25}$ n-$AgNO_3$ (Bürette in $^1/_{20}$ ccm geteilt). — Ueber Bestimmung kleiner Fluormengen geben Gautier und Clausmann bemerkenswerte Winke.[158] Eine Methode zur Ermittlung kleinster Kohlensäuremengen beschreibt Shiro Tashiro:[159] Man stellt zuerst fest, welche kleinste Menge Kohlensäure an einem Tropfen von bekanntem Barytgehalt eben noch eine deutliche Trübung hervorruft, und bestimmt hierauf die kleinste Menge Gas, welche die identische Trübung erzeugt. Der Apparat besteht aus zwei Kammern, welche durch eine capillare Leitung miteinander verbunden sind; in der einen Kammer befindet sich der Tropfen der Barytlauge, in der anderen das kohlensäurehaltige Gas. Ueber Quecksilberbestimmung in Harn arbeiteten u. a. Lomholt und Christiansen[160] sowie H. Buchtala;[161] in beiden Abhandlungen werden elektrolytische Methoden beschrieben, auf die wir nur verweisen können, da es sich kaum um eigentliche Mikromethoden handelt.[162]

---

[156] Bezugsquelle: Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin.

[157] Biochem. Ztschr., Bd. 54, S. 53.

[158] Chem.-Ztg. 1912, S. 1002, 1060, 1088; 1913, S. 795, 848, 1090; 1914, S. 1101, 1205.

[159] Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 978; 1914, Bd. 1, S. 1134.

[160] Biochem. Ztschr. Bd. 55, S. 216.

[161] Ztschr. physiolog. Chem., Bd. 83, S. 249.

[162] Ueber Platinuntersuchung vergl. Mylius und Mazzucchelli, Ztschr. anorg. Chem. 1914, Bd. 89, S. 1.

Am Schlusse des Berichtes angelangt, will ich noch einem Gedanken Felix Ehrlichs[103] Raum geben: es mögen die chemischen Reaktionen der Mikroorganismen mehr als bisher zur Erforschung organisch-chemischer Probleme herangezogen werden, da man unter Umständen mit sehr geringen Substanzmengen experimentieren kann.

[103] Die Naturwissenschaften, Bd. 1, S. 982.

# Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924.[1]

Von A. Benedetti-Pichler.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Dieses Referat ist die Fortsetzung der Fortschrittsberichte von F. Emich. Zugrunde liegt ihm eine reichhaltige Sammlung literarischer Notizen, die mir Professor F. Emich zur Benützung überlassen hat.[2] Wenn es mir gelungen sein sollte, bei verhältnismäßig geringem Zeitaufwand doch in einigen Abschnitten annähernd Vollständigkeit zu erreichen, so danke ich es dieser freundlichen Unterstützung.

Das Arbeiten mit kleinen Stoffmengen hat im Laufe der Berichtsjahre in den verschiedensten Fachgebieten mehr und mehr Anwendung[3] gefunden. Dementsprechend ist die Zahl der hier zu berücksichtigenden Veröffentlichungen derart groß, daß ich nur den kleineren Teil der Arbeiten eingehender würdigen kann. Dafür habe ich getrachtet, in den Anmerkungen alles mir bekannt Gewor-

[1] Hier sei gleich auf drei in den Berichtsjahren erschienene Artikel von ähnlicher Richtung verwiesen: G. Denigès, Uebersicht über die analytische Chemie, Fortschritte der Mikrochemie und Mikroanalyse, Rev. gén. des Sciences pures et appl. 32, 48, und A. Mayrhofer, Geschichtliche Entwicklung der Mikrochemie, Pharm. Monatshefte 4, 145, und H. Lieb, Entwicklung und Bedeutung der Mikroanalyse, Umschau 28, 139 (1924).

[2] Wofür ich mir erlaube, an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[3] Hiezu nur einige Beispiele: H. Leffmann, Journ. Franklin Inst. 193, 81 (1922), über die Anwendung des Mikroskops bei wissenschaftlichen Untersuchungen; erörtert die Anwendung in der Metallographie, Nahrungsmittelchemie, Gerichtschemie, Pathologie, Bakteriologie, zur Untersuchung von Fossilien und Kohlen. J. v. Braun bespricht in einem Vortrag über neue Arbeitsmethoden in der organischen Chemie u. a. die quantitative organische Mikroanalyse, Ztschr. angew. Ch. 35, 2 (1922). L. Rosenthaler verlangt die Aufnahme von Mikromethoden in die Pharmakopöen, Schweiz. Apoth.-Ztg. 57, 47 u. 49 (1919). Th. Paul spricht sich anläßlich eines Beitrages zur Neubearbeitung des Deutschen Arzneibuches dahin aus, daß die Mikromethoden vorzuziehen sind, Ztschr. angew. Ch. 36, 345. O. Tunmann, Apoth.-Ztg. 33, 140 (1918), hält den Unterricht im mikrochemischen Nachweis der Pflanzenstoffe im Gewebe der Pflanzen und Drogen für den praktischen Chemiker wichtiger als jene in pharmazeutischer Botanik oder Hygiene.

dene zu berücksichtigen. Die Einteilung des Stoffes ist im wesentlichen dieselbe wie in den F. Emich schen Berichten.

Vor allem wäre vielleicht darauf einzugehen, daß in den letzten Jahren neue Benennungen für mikrochemische Methoden aufgetaucht sind. Wenn E. M. Chamot[4] die Bezeichnung „Chemische Mikroskopie" vorschlägt, so meint er damit nur ein Teilgebiet dessen, was wir heute unter Mikrochemie verstehen. Die Verdeutschung „Feinchemie" oder „Feinanalyse"[5] scheint mir auch wenig glücklich gewählt. Es genügt wohl zu bemerken, daß eine „Gesellschaft für Feinchemie"[6] m. b. H., Berlin, ein Patent zur Darstellung von technisch eisenfreiem Chrom aus Ferrochrom angemeldet hat, um zu zeigen, daß „fein" keinen genügend eindeutigen Begriff verkörpert. Auch die Bezeichnung „minimetrische Methoden"[7] kann nur verwirrend wirken.

Die Wertschätzung, deren sich die Mikromethoden in neuerer Zeit erfreuen, geht wohl deutlich daraus hervor, daß sie in den bekanntesten Laboratoriumsbüchern Aufnahme finden. So seien genannt:[8]

Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Wien und Berlin . . . . . biochem. A. M.
Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Wien u. Berlin (2. Aufl. der biochem. A. M.) . . . . . biol. A. M.
Hanofsky u. Artmann, Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse nach dem Schwefelnatriumgang, 3. Aufl., Wien.[9]
Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig, Berlin.
Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Berlin.
Meyer, H., Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl. 1916, 4. Aufl. 1922, Berlin.
Rosenthaler, Nachweis organischer Verbindungen, Sammlung Margosches XIX/XX, 2. Aufl., Stuttgart 1923

[4] Journ. of Ind. and Engin. Chem. 10, 60 (1918).

[5] Umschlagblätter d. Berichte d. d. ch. G., letzte Seite von Heft 9 (1923) an.

[6] Chem. Zentralbl. 1923, IV, 718.

[7] Mandel u. Steudel, siehe Bücher.

[8] Am Rand werden gleich die bei späterer Bezugnahme verwandten Abkürzungen angeführt.

[9] Besprochen: diese Ztschr. 2, 27 und 168 (1924).

— Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung (2. Auflage, 1923); besprochen diese Ztschr. 2, 168.
Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern.
Schoorl, Organische Analyse, 2. Aufl., Amsterdam 1920 (holländisch).
Schwalbe u. Sieber, Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie usw., Berlin 1919.
Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Leipzig . . . . . anorg. A. M.
Wasicky, Anleitung für pharmakognostische Uebungen, Leipzig u. Wien 1919.

Anschließend gebe ich gleich eine Zusammenstellung der Neuerscheinungen auf dem Buchmarkt, die speziell auf Mikrochemie Bezug haben.

Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung. Fünf Auflagen von 1916 bis 1922. Wiesbaden . . . . . Blut U.
Behrens-Kley, Mikrochemische Analyse, I. Teil, Leipzig u. Hamburg 1915 . . . . . M. A.
II. Teil, Tabellen zur systematischen Bestimmung der Mineralien, Leipzig u. Hamburg 1915.
Organische mikrochemische Analyse, Leipzig 1922[10] . O.
Chamot, Elementary Chemical Mikroscopy, 2. Aufl., New York u. London 1921 . . . . . Ch. M.
Denigès, G., Diagnose microchimique, par la méthode des dissolvants mixtes, des moindres traces de cholestérine. Bordeaux 1923.
— Détermination rapide des concretions et sables urinaires. Paris 1922.
Dubsky, Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen, Leipzig 1917 . . . . . Vereinf.
Emich, Mikrochemisches Praktikum, München 1924 . . . Prakt.
Franz u. Schneider, Einführung in die Mikrotechnik,[11] Natur und Geisteswelt, Bd. 765, Leipzig u. Berlin 1922.
Lehmann, O., Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben: Forschungsergebnisse, dargestellt in einem Kinofilm. Leipzig 1921. (Besprochen diese Ztschr. 2, 167.)
Mandel u. Steudel, Minimetrische Methoden der Blutuntersuchung, 2. Aufl., Leipzig u. Berlin 1924 . . . . Min. Meth.
Mayrhofer, Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte,[12] Berlin u. Wien 1923 . . . . . Az.

[10] Besprochen: diese Ztschr. 1, 93 (1924).
[11] Gemeint ist die zoologische und botanische Mikrotechnik.
[12] Besprochen: diese Ztschr. 1, 62 (1923).

Molisch, H., Mikrochemie der Pflanze. 2. Aufl. 1921,[13] M. d. Pflz.
3. Aufl. 1923, Jena
Paulsen, Botanisk Mikrokemi, Kopenhagen 1918.
Pincussen, Mikromethodik. Quantitative Bestimmung der Harn- und Blutbestandteile in kleinen Mengen. 2. Aufl., Leipzig 1923 . . . . . M. M.
Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse (1. Aufl. 1917), 2. Aufl., Berlin 1923 . . . . . O. M.
Pregl-Welter, La micro-analyse organique quantitative, Paris 1923 . . . . . M. A. Q. O
Schneider, A., Microanalysis of Powdered Vegetable Drugs. Philadelphia 1920.
The Microbiology and Microanalysis of Foods. Philadelphia 1920
Schneider, H.—Zimmermann, Die botanische Mikrotechnik, 2. Aufl., Jena 1922.
Stephenson, Ch. H., Some Microchemical Tests for Alcaloids. Philadelphia 1921.

## Allgemeine Mikrochemie.

### Mikroskop und Hilfsapparate.

An Büchern über das Mikroskop seien genannt:

Ehlers, Mikroskopie in den aorg. A. M., 2. Bd., 1. Hälfte.
Ehringhaus, Das Mikroskop, s. wiss. Grundlagen u. s. Anwendung. Natur u. Geisteswelt, 678. Bd., Leipzig u. Berlin 1921.
Kaiserling, Lehrbuch d. Mikrophotographie, 2. Aufl., Berlin 1916.
Köhler, Das Mikroskop u. seine Anwendung[14] in Abderhalden, biol. A. M., Abt. II, Heft II, S. 171.
Laubenheimer, Lehrbuch d. Mikrophotographie, Wien u. Berlin 1920.
Neergard, Grundregeln d. Mikrophotographie, Zürich 1917.
Schild, Ew., Das Mikroskop. Bau, Wirkungsweise, Handhabung und Pflege. Berlin 1923. (Bezieht sich auf Mikroskope von Reichert in Wien.)
Schmehlik, Die Anwendung des Mikroskops, Berlin 1922.
Weinschenk, Das Polarisationsmikroskop, 4. Aufl., Freiburg i. B. 1919.

Hervorgehoben sei, daß Chamot[15] zirka 300 Seiten seines Buches der Beschreibung und Anwendung der verschiedenen Mikroskoptypen widmet. Besonders der im Gebrauch des Mikroskops unerfahrene Chemiker wird großen Nutzen aus den klaren

[13] Die dritte Auflage ist gegenüber der zweiten wenig verändert.

[14] Hauptsächlich theoretische Behandlung des Themas, wobei die Präparierlupen, Präpariermikroskope und Fernrohrlupen besonders berücksichtigt sind.

[15] Ch. M. — Dortselbst weitere Literatur über d. Mikroskop.

und gründlichen Erläuterungen und Anweisungen ziehen können. Interessante theoretische Arbeiten über das Mikroskop sind in den Berichtsjahren unter anderen von Berek,[16] Georgi,[17] Köhler,[18] Wi. Ostwald,[19] Schmehlik[20] und F. C. Tompson[21] veröffentlicht worden. J. W. Schmidt[22] betont die Wichtigkeit der Wahl der richtigen Deckglasdicke und Tubuslänge. Schürhoff[23] fand bei der Betrachtung gefärbter mikroskopischer Präparate mittels des Zeißschen Doppeltubus „Bitumi", daß die verschiedene Färbung der einzelnen Präparatstellen stereoskopische Effekte vortäuschte

Ueber apparative Neuerungen am Mikroskop berichtet Siedentopf[24]. Scheffer und Weillinger[25] haben ein Universalmikroskop konstruiert, das gestattet, Tuben und Beleuchtungsvorrichtungen nach Belieben rasch und einfach zu wechseln, während das Objekt völlig unberührt bleibt. Ein Mikroskop, dessen einzelne Teile auswechselbar auf einer optischen Bank angeordnet sind, hat sich R. Schmehlik[26] patentieren lassen. Neue Okulare von Leitz zur Ebnung der Gesichtsfelder der Apochromate beschreibt C. Melz.[27] Ueber die Vorteile der binokularen Apparate und über Stereoaufsätze sehe man Heim-

[16] „Ueber die einfachen und zusammengesetzten charakterist. Konstanten d. Mikroskopobjektive." Ztschr. wiss. Mikroskop 37, 36.

[17] „Die Schärfentiefe d. Mikroskops." Daselbst 36, 40 (1919). Hiezu Berek, dieselbe Ztschr. 37, 120 (1920).

[18] Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 225 (1923), über die optische Einrichtung des Projektionsmikroskops.

[19] „Die genaue Definition mikroskopischer Färbungen." Archiv f Dermat. u. Syphilis, 131, 308, Zentralbl. 1921, IV, 490.

[20] „Beitrag z. Abbildung feiner Gefüge." Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 97 (1920).

[21] Trans. Faraday Soc. 16, 162 (1920), behandelt das Auflösungsvermögen, das Supermikroskop v. Davidson u. d. Mikroskop v. Reichert.

[22] Biol. Zentralbl. 38, 269 (1918).

[23] Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 29 (1922).

[24] Physik. Ztschr. 22, 659 (1921), ferner Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 1 (1915).

[25] Ztschr. wiss. Mikroskop. 36, 1 (1919). Hiezu H. Heine, dieselbe Ztschr. 39, 212 (1923), über ein Mikroskop v. Leitz mit neuartiger Tubuswechslung.

[26] Chem. Zentralbl. 1921, IV, 897.

[27] Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 49 (1920). Ueber „Homal", ein Zeiß-System, das das mikrophotograph. Bild ebnet: Boegehold u. Köhler Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 249 (1923).

städt,[28] L. Kofler[29] und Remenovsky.[30] Bezüglich Lupen, Präparier- und Lupenmikroskope und Fernrohrlupen von Zeiß, bzw. Leitz verweise ich auf die Veröffentlichungen von J. W Schmidt[31] und P. Mayer.[32]

Metzner[33] beschreibt die Herstellung eines Apertometers, das sich an das Abbesche anlehnt und bis 0·96 recht genaue Bestimmungen zuläßt. Ueber die Selbstanfertigung eines Apparates zur Mikrophotographie sehe man Czepa,[34] über „Mikrokinematographie und Mikromomentphotographie", wofür sich besonders Dunkelfeldbeleuchtung eignet, lese man eine Arbeit von Oelze[35] nach. Beim Arbeiten mit dem Zeichenapparat ist es nach van Walsem[36] vorteilhaft, auf schwarzem Grund mit weißer Tusche zu zeichnen. — Zum Reinigen der Linsen empfiehlt Chamot[37] Kamelhaarbürsten und „Linsenpapier", das besonders für diesen Zweck hergestellt wird.

Einen einfachen Objektivschutz stellt man sich nach Chamot[38] derart her, daß man über das Objektiv ein kurzes

[28] Ein stereoskopischer Mikroskopaufsatz von C. Reichert in Wien: Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 321 (1922).

[29] Ueber die Verwendbarkeit des Reichertschen Stereoaufsatzes: Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 363 (1922).

[30] Ueber Stereoaufsätze: Oest. Chem. Ztg. 26, 131 (1923).

[31] Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 122 (1922): Lupen usw. von Leitz.

[32] Dieselbe Ztschr., 38, 113 (1921): Präparierlupen usw. von Zeiß.

[33] Dieselbe Zeitschr., 36, 27 (1919). Ein Apertometer für Trockensysteme: C. Metz, daselbst, 36, 54. Ein Apertometer für Trockensysteme und Oelimmersionen: C. Metz, daselbst, 37, 53 (1920) Ueber eine einfache Methode der Aperturbest. an Immersionssyst. ohne weiteren besonderen Apparat: P. Metzner, daselbst, 37, 203. Ein Fadenapertometer beschreibt ferner Siedentopf, daselbst, 32, 1 (1915).

[34] Mikrokosms, 9, H. 3 bis 8 (1915/16).

[35] Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 289 (1923). Man sehe ferner: R. Schmehlik, Stereoskopische Arbeitsmethoden in Abderhaldens biol. A. M., Abt. II, T. 1, S. 39; W. Scheffer, „Beiträge zur Mikrostereophotographie", Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 300 (1923); P. Jomek, „Wie man in einfacher Weise stereoskopische Bilder von mikroskop. Präp geringer Dicke erhält", Ztschr. wiss. Photographie 20, 51 (1920).

[36] Ztschr. wiss. Mikroskop. 33, 345 (1917).

[37] Ch. M. 10.

[38] Ch. M. 19. — „Ein mikrometrisch einstellbarer Anschlag für Mikroskopstative", der beim Senken des Tubus in Funktion tritt, wird von R. Fürth, Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 209 (1921) beschrieben. Ueber eine einfache neue Objektiv- und Präparatschutzvorrichtung von Reichert (Wien) berichtet Z. Bien, dieselbe Ztschr. 38, 277

Glasrohr steckt, dessen untere Oeffnung durch ein aufgekittetes Deckgläschen verschlossen ist.

W. Scheffer[39] gibt eine systematische Zusammenstellung der Objektstrukturen und der entsprechend zu verwendenden Beleuchtungsarten. Die Objekte werden nach folgenden Prinzipien geordnet: 1. Erstreckung nach den drei Dimensionen des Raumes, 2 amikroskopisch, submikroskopisch und mikroskopisch, 3. nach dem umgebenden Medium und 4. ob farblos oder gefärbt. Das bereits erwähnte Universalstativ von Scheffer und Weillinger erlaubt in einfacher Weise alle jeweils geeigneten Beleuchtungs- und Beobachtungsvorrichtungen anzuwenden. Großer Beliebtheit erfreut sich die Dunkelfeldbeleuchtung in der Biologie, bzw. bakteriologischen Untersuchungstechnik. In der mikrochemischen Praxis sollte man ihr mehr Beachtung schenken. Siedentopf[40] beschreibt einen Wechselkondensor, der erlaubt, Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung rasch zu wechseln. M. Berek[41] schreibt über selektive Beugung im Dunkelfeld und farbige Dunkelfeldbeleuchtung. Zuweilen ist es auch beim Arbeiten im Hellfeld vorteilhaft, mit farbigem Licht zu beleuchten. Man schaltet einfach in den Beleuchtungsapparat Farbgläser ein. Chamot[42] empfiehlt das Verfahren von Rheinberger,[43] nach welchem man in den Abbekondensor ein kleines kreisförmiges Farbglas einlegt, das von einem kreisringförmigen Glas umgeben ist, welch letzteres eine

[39] Ztschr. wiss. Mikroskop. 36, 17 (1919). — Derselbe in der gleichen Ztschr. 32, 60 (1915) über Objektivbeleuchtung für die Mikrophotographie mit kurzbrennweitigen photogr. Objektiven. — Schmehlik, daselbst 33, 351 (1917): Trugbilder durch unzweckmäßige Beleuchtung.

[40] Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 1 (1915).

[41] Daselbst 38, 237 (1922). Anhangsweise ist ein konzentrischer Spiegelkondensor von Leitz für Hell- und Dunkelfeldbeleuchtung beschrieben. Man sehe auch M. Berek, dieselbe Ztschr. 40, 225 (1924): Theorie d. Spiegelkondensoren f. Dunkelfeldbeleuchtung u. Ultramikroskopie. Vervollkommnung bisheriger Einrichtungen. Ueber einfach zu improvisierende Vorrichtungen, die einen Dunkelfeldkondensor zur Not ersetzen können, siehe Emich, Prakt. 170.

[42] Ch. M. 47.

[43] J. Roy. Micro. Soc. 1896, 373. — Auch das sogenannte Tuscheverfahren könnte in der mikrochemischen Praxis verwandt werden. Darüber sehe man in der bakteriologischen Literatur nach. G. Mirone u. Graziadei, Chem. Zentralbl. 1924, I, 2898, geben neuestens an, daß mit bas Anilinfarbstoffen gefärbte Bakterien mit reiner oder verdünnter chinesischer Tusche augenblicklich entfärbt werden und dann farblos auf dunklem Grunde erscheinen. Einzelne Arten entfärben sich nicht oder nur teilweise

hellere und stark kontrastierende Farbe besitzt. Der Erfolg ist eine Art abgeschwächter Dunkelfeldbeleuchtung, wobei sich das farbig hell beleuchtete Objekt von einem andersfarbigen dunkleren Grund abhebt. Die Vorrichtung dürfte sich mittels gefärbter Gelatineblättchen leicht herstellen lassen.

Mikroskopiert man bei künstlichem Licht, so empfiehlt es sich nach Chamot,[44] besonders wenn das Licht reich an gelben Strahlen ist, unterhalb des Kondensors ein Blauglas einzuschalten. Ein Mattglas[45] an derselben Stelle verhindert die Abbildung von Fensterkreuzen usw. im Gesichtsfeld. An neuen Mikroskopierlampen wären zunächst jene elektrischen Glühlampentypen[46] zu erwähnen bei denen man die Lichtaussendung dadurch auf einen möglichst kleinen Raum zu konzentrieren sucht, daß man die Windungen des Glühfadens nahe aneinander legt. Ueber eine Bogenlampe der Firma „Philips Gloeilampenfabrieken", Eindhoven, Holland, die wegen der unveränderlichen Gleichmäßigkeit der Lichtstrahlung über die ganze zur Abbildung benutzte Fläche der Lichtquelle zur Mikrophotographie und Projektion sehr geeignet ist, berichtet J. Georgi.[47] In einer indifferenten Atmosphäre (Argon) geht der Lichtbogen zwischen zwei kugelförmigen Wolframelektroden über. Die Lampe gibt ein kontinuierliches Spektrum, da die Strahlung fast restlos von den glühenden Elektroden herrührt; der Lichtbogen ist fast unsichtbar. Die Lampe ist gleich geeignet für Wechsel- und Gleichstrom.

Für Beobachtung im reflektierten Licht ist der Illuminator von Silverman[48] bestimmt. Dieser besteht aus einer kleinen, kreisförmig zusammengebogenen Glühlampe, die um das Objektiv herum befestigt wird. Das von dem halbkreisförmig um das Objektiv herumliegenden Wolframfaden ausgesandte Licht wird mit Hilfe

[44] Ch. M. 27.

[45] Man sehe auch O. Werner, Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 297 (1923): Einfacher, selbstherstellbarer Behelf für Mikroskope m. Zylinderblende z. Verbess. d. Beleucht. b. Arbeit. m. künstl. Licht.

[46] Mazda Projektionslampe: Chamot, Ch. M. 161. Falkenthal, Chem. Zentralbl. 1922, II, 606: Eine neue Dunkelfeldlampe. F. Bräutigam, Pharm. Ztg. 64, 785 (1919) u. Wiener klin. Wochenschr. 32, 844 (1919): Ueber eine Halbwatt-Mikrokopierlampe von Reichert, die auch für Dunkelfeldbeleuchtung genügt. F. Scheminzky, Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 258 (1924): Universalmikroskopierlampe f. Laboratorium u. Reise.

[47] Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 148 (1924).

[48] Journ. Ind. and Engin. Chem. 9, 971 und 10, 1013 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, I, 981 und 1919, II, 634.

eines an der Lampe angebrachten Reflektors teils fast axial, teils schräg nach unten auf das Objekt geleitet. Francois und Lormand[49] erreichen Aehnliches, indem sie unterhalb des Objektivs einen Konkavspiegel mit zentraler Bohrung (1 mm Durchmesser) anbringen. Das Objekt kommt auf Traggläser mit weißen oder dunkelgefärbten opaken Scheibchen, an denen vorbei das Licht von unten her zwar zum Spiegel, aber nicht ins Objektiv gelangen kann. Für jedes Objektiv muß jedoch vermutlich ein besonderer Spiegel verwendet werden. Ueber „Kegel-Beleuchtung" siehe H. S. George.[50]

**Mikroskopieren:**

T. E. Wallis Werkchen „Analytical Microscopy"[51] und seine fortlaufenden Veröffentlichungen über analytische Mikroskopie[52] dürften in erster Linie die Nahrungsmittelchemiker, bzw. Biologen interessieren. J. Sponar[53] schreibt über die Mikroskopie der Textilfasern, H. Sulcliffe[54] über die Verwendung des Mikroskops in der Kautschukindustrie. — Ueber Bezeichnen und Aufsuchen von Objektstellen schreiben S. Becher, L. Merk, van Walsem[55] u. a.; der letztere gibt auch Ratschläge bezüglich Erleichterungen beim Mikroskopieren mit Kneifer und Brille.[56] Besonders einfache Verfahren zum Markieren von Objektstellen geben A. Herzog[57] und H. Castrén[58] an. — Zum Vorbereiten von Pulvern für die Untersuchung beschreibt Chamot[59] Mikrosiebe und empfiehlt als Material für Präpariernadeln usw., „Stellite", eine Legierung von Co, Cr und W mit wenig Fe, Ni, Mn, C und Si.[60] — Zur Vornahme von mechanischen Operationen unter dem Mikro-

[49] Bull. Soc. Chim. de France [4] 29, 366; Chem. Zentralbl. 1922, I, 168.

[50] Iron Age 113, 426, Chem. Zentralbl. 1924, I, 2185.

[51] London 1923.

[52] Pharmaceutical Journ. 104, 247 u. 395 (1920); 105, 159, 218, 283, 376, 528; 106, 48.

[53] Ztschr. f. ges. Textilind. 25, 140; Chem. Zentralbl. 1922, II, 1064.

[54] India Rubber Journ. 63, 759; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 254.

[55] In der Reihenfolge: Ztschr. wiss. Mikroskop. 33, 138 (1917), daselbst 37, 42 (1920), ebendaselbst 39, 133 (1922).

[56] Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 62 (1921).

[57] Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 284 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, II, 371.

[58] Ebenda 40, 288 (1923).

[59] Ch. M. 171.

[60] Ch. M. 170. — Eine Zusammenstellung von für die Messung der Deckgläschendicke geeigneten Mikrometerschraubenlehren ebenda S. 168.

skop, die bei Anwendung schwacher Vergrößerungen mit ziemlich primitiven Hilfsmitteln[61] ausgeführt werden können, sind für die Zwecke der Biologen besondere Mikromanipulatoren[62] erdacht worden, die gestatten, operative Eingriffe an einzelnen Zellen usw. bei den stärksten Vergrößerungen vorzunehmen. Dieses mikrurgische Verfahren, das in den Berichtsjahren besonders von R. Chambers[63] und von H. Siedentopf und Tibor Péterfi[64] weitergebildet wurde, könnte eventuell auch auf anderen Gebieten mit Vorteil verwandt werden.

**Lösung quantitativer Probleme mit dem Mikroskop:**

Meßvorrichtungen: Die Ermittlung von Längen kann nach Chamot[65] unter dem Mikroskop mit einer Genauigkeit von 0·05 bis 0·2 μ erfolgen. Bezüglich Angabe der Vergrößerung bei der graphischen Wiedergabe mikroskopischer Bilder schlägt van Walsem[66] vor, im Bild an geeigneter Stelle die Länge von 1 μ, bzw. einen Kreis vom Durchmesser der menschl. Erythrozyten (7, 5 μ) einzuzeichnen. An neuen Apparaten seien ein Universalokular,[67] das mit Zählscheibe, Netzteilung, Mikrometer, Gipsblättchen (gegeneinander rasch auswechselbar) versehen ist, ein Meß-

[61] Vgl. H. Spemann, Abderhalden biol. A. M., Abt. V, T. 3A, S. 1, und Emich, Prakt. 82: Ueber den Nachw. d. alkal. Reaktion des Inhaltes d. Brennhaare d. Nessel mittels der Lackmusseide.

[62] Vgl. das Referat über Barber, The Pipette Method in the Isolation of Single Microorganismus and in the Inoculation of Substances into Living Cells: Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 82.

[63] The Microvivisection Method: Biological Bull. 34, 121 (1918). — A Simple Apparatus for Accurate Micromanipulation under the Highest Magnification of the Microscope: Sc., N. S. LIV, 411 (1921). — A Simple Micro-Injection Apparatus made of Steel: Sc., N. S. 54, 552 (1921). — New Apparatus and Methods for the Dissection and Injection of Living Cells: The Anatomical Record 24, 1 (1922). — A Micromanipulator for the Isolation of Bacteria and the Dissection of Cells: Journ. of Bacteriol. 8, 1 (1922). — Nach einer Privatmitteilung (an Prof. F. Emich) von Chambers hat William Watson in London die Erzeugung der Apparate übernommen.

[64] Die Naturwissenschaften 11, 91 (1923). Den Mikromanipulator nach Janse u. Péterfi liefert die Firma Zeiß, Jena (Druckschrift „Mipu"); die übrigen Ausrüstungsgegenstände sind durch die Ver. Fabriken f. Labor.-Bedarf, Berlin, zu beziehen.

[65] Ch. M. 176.

[66] Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 16 (1923).

[67] A. Herzog, daselbst 40, 279 (1924). — Ueber einen einfachen Ersatz für Okularmikrometer siehe Emich, Prakt. 168.

mikroskop,"[68] das auch als Teilapparat benützt werden kann, und die Kreuzschiene von Robert[69] genannt. — Chamot[70] empfiehlt für mikrometrische Messungen ein Verfahren, das er auf Goring (zirka 1820) zurückführt, bei dem eine große Skala (Diapositiv) mittels des Beleuchtungsspiegels und (Abbe-)Kondensors in der Ebene des Objekts abgebildet wird. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß man in der Wahl der Okulare völlig frei bleibt und der Wert der Skalenteile von der Vergrößerung unabhängig ist. Einar Naumann[71] verwendet dasselbe Prinzip zur Einteilung der Gesichtsfelder beim Zählen, und A. Herzog[72] projiziert derart eine Nadelspitze als Zeiger ins Gesichtsfeld.

Auszählen unter dem Mikroskop: Zur Feststellung des Verhältnisses, in dem die einzelnen Bestandteile in einem Pulvergemisch enthalten sind, mischt T. E Wallis[73] einen bestimmten Prozentsatz Lycopodiumsporen bei und bestimmt dann durch Auszählung das Verhältnis der einzelnen Teilchen der verschiedenen Gemischbestandteile zur Anzahl der Sporen. Aus Vorversuchen mit Gemischen bekannter Zusammensetzung wird auf den Prozentgehalt (Gewichtsprozente) des unbekannten Gemisches geschlossen. A. Herzog[74] bettet Textilfasergemische zur Auszählung in Gelatine ein. Dieses Verfahren dürfte sich nach Liesegangs[75] Meinung auch für die Untersuchung der Papierfasern eignen.

Ermittlung der Zusammensetzung durch Längenmessung: A. Johannsen u. E. A. Stephenson[76] bestimmten die Gewichtsmengen der Gemengteile des gleichmäßig

[68] P. Duckert, Ztschr. Instrumentenkunde 43, 228.

[69] Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 60 (1921).

[70] Ch. M. 187.

[71] Ztschr. wiss. Mikroskop. 35, 245 (1919).

[72] Die mikroskop. Untersuchung d. Seide u. d. Kunstseide (Berlin 1924), S. 14.

[73] Analyst 41, 357 (1916), Chem. Zentralbl. 1917, I, 603. — Eine ausführliche Besprechung der Zählmethoden findet man in Chamot, Ch. M. 200 ff.

[74] Textile Forschung 4, 52 (1922).

[75] Ztschr. wiss. Mikroskop. 39, 359.

[76] Journ. of Geol. 27, 212 (1919); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 656. Hiezu sehe man noch P. Tschirwinsky, Chem. Zentralbl. 1924, I, 1502. — J. A. Hedvall, Diss. Upsala 1915, benutzt die Rosiwal-Methode zu Untersuchung der Reaktionsprodukte von Co-Oxyden mit anderen Metalloxyden bei hohen Temperaturen.

richtungslos-körnigen „Butte" - Granits nach Delesse-Rosiwal, durch mechanische Trennung und durch Rechnung aus der Bauschanalyse. Die nach den ersten zwei Methoden erhaltenen Werte stimmten gut überein. Das dritte Verfahren gibt mit den beiden ersten weniger gute Uebereinstimmung. W. A. Richardson[77] bringt das Rosiwal-Verfahren unter gleichzeitigem Gebrauch eines Zeichenapparates zur Anwendung; das Summieren erfolgt unter Zuhilfenahme eines Papierstreifens auf der Zeichenfläche.

Ermittlung der Zusammensetzung durch Flächenmessung: J. Georgi[78] gibt eine Zusammenstellung (mit Abbildungen) der für die mikroskopische Praxis in Betracht kommenden flächenmessenden Instrumente. Die mittlere Genauigkeit der Flächenmessung der besprochenen Planimetertypen beträgt 1 bis 0·1%. A. Johannsen[79] entwirft das mikroskopische Bild der Dünnschliffe mittels Camera lucida auf Papier und planimetriert. Bei farblosen Gesteinen wird im polarisierten Licht gearbeitet.

**Längenmessung mit unbewaffnetem Auge, bzw. bei schwacher Vergrößerung:**

1. Feste Körper: Sedimetrie.[80] Hamburger[81] ersetzt die Wägung eines Niederschlags durch die Messung der durch Zentrifugieren zusammengepreßten Niederschlagssäule. Unter Benützung des von ihm ursprünglich zur Bestimmung des osmotischen Druckes verwandten Chonohämatokriten wurde festgestellt, daß die Höhe der Niederschlagssäule nicht nur von Intensität und Dauer des Zentrifugierens, sondern auch von der Größe und Gestalt der Niederschlagsteilchen abhängt. Die Fällungsbedingungen werden derart festgelegt, daß immer das gleiche

[77] Mineral. Magazine 19, 314 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 42.

[78] Ztschr. wiss. Mikroskop. 35, 175 (1919).

[79] Journ. of Geol. 27, 276 (1919); Chem. Zentralbl. 1922, IV, 656.

[80] Diese treffende Bezeichnung stammt von Feigl u. Kleinmann, Biochem. Ztschr. 99, 95 (1919).

[81] Kaliumbestimmung: Biochem. Ztschr. 71, 415, und 74, 414; Rec. de trav. chim. des Pays-Bas etc. 35, 225. — Schwefelsäurebestimmung: Biochem. Ztschr. 77, 168; und die Bestimmung des Schwefels im Harn: Ztschr. physiol. Chem. 100, 221 (1917). — Die Zentrifuge im chemischen Labor.: Ztschr. anal. Chem. 56, 95 (1917). — Man sehe ferner Fabaron, Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5, 161; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 630, und Pozzi-Escot, Ann. Chim. analyt. appl. [2] 5, 293; Chem. Zentralbl. 1924, I, 942

Niederschlagskorn erhalten wird. Eine dem Chonohämatokriten ähnliche Vorrichtung ist das Mikrovolumenometer von A. Bolland,[82] das sich jedoch (bei Verwendung der Handzentrifuge wenigstens) nur für die Messung von Volumen und Dichte kleiner Flüssigkeitsmengen bewährt zu haben scheint.

2. Flüssigkeitssäulen: Titrimetrie. Eine neue Form der Auswaschpipette für 0·15 cm³ beschreibt F. Pregl.[83] Ueber die große Genauigkeit der Abmessung, die mit derselben zu erreichen ist, und über die Möglichkeit der aliquoten Teilung von Lösungen in der Mikroanalyse (durch Wägung bzw. Messung mit gewöhnlichen und Auswaschpipetten) sehe man eine Arbeit des Referenten nach.[84] Ivar Bang[85] benützt für n/100 und n/200-Maßflüssigkeiten Glashahnbüretten mit horizontal liegendem Hahnkücken. Hagedorn u. Jensen[86] verwenden eine automatische Nachfüllpipette für 2 cm³ und eine Nachfüllmikrobürette (2 cm³ in 0·02 cm³ geteilt), beide mit Glashahn. J. Hellmann[87] beschreibt ein Verfahren zur Mikrotitration am Objektträger, bei dem die Lösungen in kalibrierten Kapillaren abgemessen werden. Die höchste Präzision bei der Abmessung kleiner Flüssigkeitsmengen erreicht jedoch ein von F. Emich erdachtes Verfahren, das von Wermuth[88] systematisch durchgeprobt wurde. Die Maßflüssigkeit wird aus einer besonders konstruierten, kleinen Spritze durch einen sich in Quecksilber bewegenden Metallstempel (besser Plunger) ausgedrückt. Die Verschiebung des Stempels ist durch Trommelablösung genau zu ermitteln. Ein Trommelteilstrich gibt je nach dem Durchmesser des Stempels 0·005 bis 0·02 mm³ an; 0·01 mm³

[82] Roczniki Chemji 1, 147 (1921); Chem. Zentralbl. 1923, II, 601.

[83] O. M. 104 (1. Aufl.) — Ueber eine Modifikation von A. v. Szent-Györgyi sehe man Biochem. Ztschr. 146, 302 (1924). — Eine kapillare Mischpipette nach Landsberg (Klinische Wochenschrift 2, Nr. 17) zur Abmessung von Blut (Teilstriche 0·02, 0·04, 0·1, 0·2 u. 2 cm³) und zur Herstellung der Verdünnungen 1 : 100, 1 : 10 und 1 : 5 für die Zählung der Blutkörperchen ist durch E. Leitz, Berlin, zu beziehen.

[84] Ztschr. anal. Chem. 61, 324 (1922). — Siehe auch F. W. Andrews, Biochemical Journ. 13, 37; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 243.

[85] Blut. U. 8 (1922).

[86] Biochem. Ztschr. 135, 46 (1923). — Man sehe auch Bruckl, diese Ztschr. 1, 56 (1923).

[87] Diese Ztschr. 1, 48 (1923).

[88] Diss. Universität Graz, 1914, demnächst beschrieben in Stählers aorg A. M. — Man sehe auch J. W. Trevan, Lancet 202, 786; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 781.

n/10-Lösung entspricht 0·04 γ NaOH. Bisher wurden nur Säure und Lauge als Maßflüssigkeiten verwandt; als Indikator Methylrot, in Form von damit gefärbten kleinen Filtrierpapierscheibchen zugesetzt. Ein neues Titrationsverfahren von Fontès und Thivolle, das die Verfasser Molybdo-Manganimetrie nennen, scheint sich sehr gut für Mikrobestimmungen zu eignen. Das Prinzip des Verfahrens[89] beruht darauf, daß man den zu bestimmenden Stoff auf eine Lösung von Natriummolybdat in überschüssiger Phosphorsäure reduzierend einwirken läßt. Durch die gebildeten niederen Oxyde des Mo färbt sich die Lösung blau. Nun wird mit Permanganat auf Verschwinden der Blaufärbung titriert.

Bezüglich der Herstellung und Aufbewahrung von Maßflüssigkeiten sei verwiesen auf: Abderhalden und Fodor,[90] Bang,[91] Ljungdahl[92] und Pregl.[93]

3. Gassäulen: Gasanalyse.[94] Oluf Schmit-Jensen[95] führt mit dem Kroghschen Apparat auch Bestimmungen von Wasserstoff und Methan durch Verbrennung aus. Zu diesem Zwecke muß er mit größeren Gasbläschen arbeiten und gibt daher der Kapillare eine lichte Weite von 1 mm. Das Bewegen der Gasblase muß bei derartig weiten Kapillaren vor jeder Ablesung mit stets gleicher Geschwindigkeit erfolgen, weshalb Schmit-Jensen die Schraube des Kroghschen Apparates mit einem Uhrwerk verbindet. Zur genauen Bestimmung der Kohlensäure geht man nach Silvan Ott[96] derart vor, daß man den Kroghschen

[89] Bull. Soc. Chim. de France [4] 33, 835; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 701. — Hiezu etwa G. G. Reißaus, Metall und Erz 21, 118; Chem. Zentralbl. 1924, II, 218.

[90] Abderhalden, biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 417 (bezgl. Lauge und Säure).

[91] Blut. U. 33 (Jod), 19 (Thiosulfat), 20 (Arsenige Säure).

[92] Biochem. Ztschr. 96, 325. Centr. 1919, IV, 859.

[93] O. M. 115, 175.

[94] Ueber gasanalyt. Bluntersuchung sehe man auch M. M. 102 und Min. Meth. 55. Wegen eines Mikro-Aerotonometers sei auf Toyojiro Kato, Chem. Zentralbl. 1916, I, 125, verwiesen.

[95] Biochemical Journ. 14, 4 (1920); Chem. Zentralbl. 1920, II, 662. — Im Abschnitt „Mikrogasanalyse und ihre Anwendung" von Abderhaldens biol. A. M., Abt. IV, T. 10, S. 179, findet man diese Arbeitsweise von Krogh eingehend beschrieben. Verwiesen sei hier ferner auf Franz Müller, Gewinnung und Analyse kleiner Gasmengen, im selben Teil des Abderhaldenschen Handbuches S. 135 und 163.

[96] Ztschr. physik. Chem. 109, 6 (1924); Chem. Zentralbl. 1924, II, 457.

Apparat zunächst ganz mit Quecksilber füllt, das für die erste Messung der Gasblase als Sperrflüssigkeit dient. Nach Absorption des Kohlendioxyds wird das unterhalb der Gasblase befindliche Quecksilber durch Wasser ersetzt, worauf die Messung des Gasrestes und die Bestimmung der weiteren Bestandteile wie beim Krogh schen Originalverfahren vorgenommen werden kann. Die Messung der ursprünglichen Gasmenge ist bezüglich des hydrostatischen Druckes, der die Gasmasse nach unten abschließenden Quecksilber bzw. Wassersäule (Kapillardepression, Meniskenfehler) experimentell oder rechnerisch zu berichtigen. Jordan[97] hat den Krogh schen Apparat sehr vereinfacht, so daß er in dieser Form zur Mitnahme auf Exkursionen empfohlen werden kann. Auch ist man in der Lage, ohneweiters mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit zu arbeiten. — Guye und Germann[98] berichten über Luftanalysen mit ihrem Apparat, und Hamburger und Koopman beschreiben eine ähnliche Konstruktion zur Analyse kleiner Gasmengen. H. M. Ryder[100] beschreibt eine Versuchsanordnung (die eine Abänderung einer Apparatur von Langmuir darstellt), mittels derer es gelingt, die von im Vakuum erhitzten Metallfäden abgegebenen Gase mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Die Abtrennung von Kohlendioxyd und Wasserdampf erfolgt durch Ausfrieren mit flüssiger Luft (Messungen mit dem Mc. Leod-Manometer). Des weiteren seien erwähnt die „Spritzenmethode" zur Gasanalyse von J. Howard Brown,[101] die Mikrogasbürette, die Riesenfeld und Schwab[102] bei ihrer Arbeit über Ozon verwandten, und ein Mikroeudiometer von Nicloux.[103] Zur Bestimmung des Kohlendioxyds in 1 bis 2·5 cm³ Wasser oder ähnlichen

[97] Pflügers Archiv 185, 311 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, II, 430.

[98] Journ. de Chim. physique 14, 195; Chem. Zentralbl. 1916, II, 596. — Vgl. diese Ztschr. 2.

[99] Ztschr. anal. Chem. 57, 121 (1918).

[100] Journ. of the American Chem. Soc. 40, 1655 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, II, 811. Demnächst beschrieben in Stählers aorg. A. M. — Man sehe auch N. Metta, Application de l'analyse microchimique des gaz à l'analyse des roches. (41 S.) Bukarest 1923.

[101] Journ. Exp. Med. 35, 667; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 534. Das Verfahren diente z. Unters. der von Bakterienkol. entwickelten Gase.

[102] Ber. 55, 2088 (1922).

[103] C. r. soc. de biologie 58, 118; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 556. — Ueber die Bestimmung von $CO_2$ in Blut derselbe, C. r. soc. de biologie 1921. Tome III, Nr. 6.

Flüssigkeiten durch Austreiben im Vakuum hat van Slyke[104] einen Apparat ersonnen, mit dem eine Genauigkeit bis zu 0·6% der Gasmenge bei Wasser oder Sodalösungen zu erreichen ist. Mit dem Apparat kann auch Blutplasma oder Totalblut untersucht werden. Eine ähnliche Konstruktion von van Slyke[105] für 0·2 cm³ Plasma ist nach Franz Müller[106] zu zerbrechlich und kompliziert. „Daß van Slyke[107] zur Feststellung der Sauerstoffkapazität und der Kohlendioxydbindung nach Ausarbeitung der Barcroftschen Methodik zur alten Evakuierung unter Zuhilfenahme von Ammoniak und Kaliumferricyanid zurückkehrt", hält Franz Müller[108] „für keinen Fortschritt und überflüssig. Dasselbe gilt für die Bestimmung der Kohlendioxydbindung, die in einer Barcroftschen Mikropumpe und unter Analyse nach Haldane leicht ausführbar ist". Ueber die „Technik der Blutgasanalyse nach Barcroft" und die Verbesserung der Bestimmung der Apparatkonstanten durch Münzer u. Neumann[109] berichtet H. Straub.[110]

## Massenbestimmung.

In ausführlicher Weise werden die für den Mikrochemiker in Betracht kommenden Wagen von F. Emich in Abderhaldens biochem. A. M.[111] beschrieben. Etwas gekürzt ist diese Zusammen-

[104] Rockefeller Inst. Hospital Researchs 1916, 377. Beschrieben und abgebildet in Abderhalden, biol. A. M., Abt. IV, T. 10, S. 79.

[105] Chem. Zentralbl. 1918, I, 293. — Hiezu etwa van Slyke, Cullen, Fitz u. Stillman, ebenda S. 292, 293, 294.

[106] Abderhalden, biol. A. M., Abt. IV, T. 10, S. 139.

[107] Journ. Biol. Chem. 33, 127 (1918); van Slyke u. Salvesen, daselbst 40, 103 (1919).

[108] Abderhalden, biol. A. M., Abt. IV, T. 10, S. 170.

[109] Biochem. Ztschr. 81, 319 (1917).

[110] Abderhalden, biol. A. M., Abt. IV, T. 10, S. 213. — Gad Andresen (Biochem. Ztschr. 74, 357 [1916]) beschreibt eine $CO_2$-Best. in 0·5 bis 0·8 cm³ Blut mittels einer Modific. des Ferricyanidapparates v. Barcroft, Krogh u. Liljestrand, Biochem. Ztschr. 104, 300, Best. von $CO_2$ in Blut. Ferner: Haggard, Journ. Biol. Chem. 42, 237; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 568. — Modifikationen des Respirometers von Barcroft u. Winterstein werden beschrieben von: N. Kensington Adam, Biochemical Journ. 14, 679; Chem. Zentralbl. 1921, II, 1041. M. Irwin, Journ. Gen. Physiol. 3, 203; Chem. Zentralbl. 1921, II, 241.

[111] IX. Bd., S. 55 ff: „Einrichtung u. Gebrauch d. z. chem. Zwecken verwendbaren Mikrowagen."

stellung auch in die „Methoden der Mikrochemie“ [112] aufgenommen worden.

Im Mittelpunkt des Interesses steht für den Mikrochemiker heute wohl die „Mikrowage von Kuhlmann“.[113] Das Verdienst ihrer Erfindung wird neuestens von L. Dede [114] und Th. Grethe [115] auf Paul Bunge zurückgeführt. Sicher ist jedenfalls, daß ihre enorme Leistungsfähigkeit erst durch das von F. Pregl [116] angewandte Wägungsverfahren erreicht wurde. Im Laufe der Berichtsjahre haben verschiedene Firmen mit dem Bau derartiger Wagen begonnen. Es seien genannt: Bunge (Hamburg), Nemetz (Wien), Sartorius [117] (Göttingen). Schön ausgeführt ist ein Modell von Welhartitzky und Pachner,[118] das mit zwei Empfindlichkeiten zu arbeiten erlaubt. Nach der Meinung des Referenten ist bei Anschaffung einer Mikrowage jenen Modellen der Vorzug zu geben, die möglichst einfach gebaut, somit leicht zu reinigen und zu montieren sind. Eine gewisse Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen kann man außerdem mit Recht fordern, da die Wage von Kuhlmann in dieser Hinsicht Ueberraschendes leistet.[119] Der Schutz gegen Wärmewirkungen ist Sache einer vernünftigen Aufstellung. Es sei nicht vergessen, zu betonen, daß mit kurzarmigen Analysenwagen, wie sie z. B. Wilh. H. F. Kuhlmann baut, und die mit einem Uebergewicht von 0·1 mg (wie die Mikrowagen) einen Ausschlag von 10 Skalenteilen geben, sich mindestens Halbmikroanalysen ausführen lassen müssen. Im Falle, daß eine Wägungs-

[112] F. Emich in Abderhaldens biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 45 ff. — Kürzere Berichte über Mikrowagen: F. Emich, Die Naturwissenschaften 5, 693, und Eversheim, Ztschr. wiss. Mikroskop. 33, 151.

[113] Beschrieben z. B. von: Emich, Prakt. 48; H. Lieb, Abderhalden, biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 326; Pregl, O. M. 8 u. M. A. Q. O. 7.

[114] Ztschr. angew. Chem. 37, 166.

[115] Chem. Ztg. 48, 97 (1924).

[116] J. Donau gibt eine Wägungsgenauigkeit von wenigstens 5 γ an: Handbuch d. mikroskop. Technik, IX. Teil, S. 42, Stuttgart 1913. — Ueber absolute Massenbestimmung sehe man J. Kramer, Chem. Ztg. 41, 773 (1917).

[117] Das Arbeiten mit der Wage von Sartorius scheint umständlich: Ztschr. angew. Chem. 37, 77 (1924), und diese Ztschr. 2, 5 (1924).

[118] Firma Starke & Kammerer, Wien, IV. Karlsgasse 11.

[119] Die Anwendung von Gummischeiben als Unterlage für die Füße sei in Erinnerung gebracht.

form mit sehr hohem Molekulargewicht zur Anwendung kommt, genügt zu ihrer Wägung unter Umständen [120] eine gewöhnliche analytische Wage. Zur Beobachtung der Schwingungen empfiehlt F. Emich [121] den Gebrauch einer Fernrohrlupe. Sehr bemerkenswert ist die aperiodische Mikrowage von Longue,[122] bei der das ermüdende Beobachten der Schwingungen dadurch umgangen ist, daß die Wage nach 2 bis 3 Schwingungen durch unter den Schalen angebrachte Luftdämpfung zur Ruhe gebracht wird, worauf die Milligramme, Zehntel- und Hundertstel-Milligramme mit Hilfe eines Fernrohres aus der Stellung eines mit dem Wagebalken verbundenen Zeigers an einer Skala abgelesen werden. Die Tausendstel-Milligramme werden geschätzt. Die Wage soll dasselbe wie jene von Kuhlmann leisten, jedoch schneller arbeiten. Sollte sich die aperiodische Mikrowage bewähren, so würde das in gewissem Sinne nichts anderes bedeuten, als die Rückkehr zur Neigungs- (Nernst-) Wage, deren Vorzug ja das rasche Arbeiten ist.[123]

Ueber Verbesserungen an der Nernstwage sehe man Riesenfeld u. Möller [124], und F. Emich u. J. Donau;[125] hochempfindliche Nernstwagen hat F. Emich [126] konstruiert und erprobt (0·1 bis 0·3 γ Empfindlichkeit bei 15 bis 50 mg Belastung). Voller [127] beschreibt die von Hartmann und Braun hergestellte Torsionswage. Die Wage von Salvioni wurde von F. Emich [128] für rasche beiläufige Wägungen vereinfacht. Bazzoni [129] ersetzte den Glasfaden der Salvioni-Wage durch einen Quarzfaden und erreichte eine Empfindlichkeit von 0·07 bis 0·01 γ. Shaxby [130]

---

[120] Vgl. H. Lieb, biol. A. M., Abt. 1, T. 3, S. 384; O. M. 154.

[121] Abderhalden, biochem. A. M., IX. Bd., S. 59.

wert ist die aperiodische Mikrowage von Longue,[122] bei der das

[122] Pregl-Welter, M. A. Q. O. 195.

[123] Vgl. J. Donau, Oest. Chem. Ztg. 21, 137 (1918): Bemerkungen über die Nernstwage.

[124] Ztschr. Elektrochem. 21, 131 (1915).

[125] Beschrieben von F. Emich in Abderhaldens biochem. A. M. IX., S. 97, u. biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 227.

[126] Monatsh. Chem. 36, 407.

[127] Ztschr. angew. Chem. 28, 54 (1915). — Siehe auch Emich, Anmerkung 126, zitierte Arbeit, woselbst auch die diese Ztschr. 3, 23 erwähnte Projektionsfederwage beschrieben ist.

[128] Abderhalden, biochem. A. M. IX., S. 131, u. Prakt. 55.

[129] Journ. Franklin Inst. 180, 463 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 237

[130] Engineer 128, 619 (1919); Chem. Zentralbl. 1921, II, 837.

beobachtet die Durchbiegung eines leichten Drahtes und bestimmt so Massen von 5 bis 500 mg mit einer Genauigkeit von 2 Promille. H. Pettersson[131] gelang die Konstruktion einer Wage vom Typ der Radiumwagen von Steele und Grant, die bei einer Belastung von 0·25 g noch 0·00025 γ angibt! Mit einem verbesserten Modell will R. Strömberg[132] bei der Belichtung von Silberbromid, in Widerspruch zu den Befunden von Hartung[133] und W. Ehlers und P. P. Koch,[134] keine Gewichtsabnahme beobachtet haben. Eine Wage mit elektromagnetischer Kompensation, die bei 2 mg Belastung noch 0·015 γ anzeigt, verdankt man F. Emich.[135]

Bezüglich Massenbestimmung nach Ehrenhaft-Millikan sei auf Konstantinovsky[136] verwiesen. — Schließlich sei einer Methodik gedacht, nach der z. B. H. Steudel[137] das Gewicht eines Spermakopfes zu $0{\cdot}53 \cdot 10^{-11}$ mg errechnet, indem er das Gewicht der in 10 cm³ einer homogenen Aufschwemmung enthaltenen Spermaköpfe pyknometrisch ermittelt und die Zahl der in dieser Lösung enthaltenen Spermatozoen nach sukzessiver Verdünnung in einer Thoma-Zeiß schen Kammer auszählt.

### Dichte (spezifisches Gewicht):

1. Feste Körper: Kley[138] beschreibt eine Methode zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit in viskosen Flüssigkeiten. Man benötigt ein Probekorn von zirka 2 mm Durchmesser und erhält die Dichte auf einige Einheiten der ersten Dezimale genau. Schwere Flüssigkeiten für die Schwebemethode, die von K. Spangenberg[139] sehr

[131] A New Micro-Balance and its Use, Diss. Göteborg 1914.

[132] Ann. d. Physik IV, 47, 939 (1915), und Chem. Zentralbl. 1923, III, 1441.

[133] Journ. Chem. Soc. London 121, 682; Chem. Zentralbl. 1923, I, 8.

[134] Ztschr. f. Physik 3, 169 (1920); Chem. Zentralbl. 1921, I, 483.

[135] Abderhalden, biochem. A. M. IX., 138, und biol. A. M., Abt. I, T 3, S. 259

[136] Physikal. Ztschr. 21, 689; Chem. Zentralbl. 1921, I, 710. Ferner: Die Naturwissenschaften 6, 429 (1918), und H. Rohmann, Ztschr. f. Physik 17, 253 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 74.

[137] Ztschr. physiol. Chem. 130, 136 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 78.

[138] M. A. 258. — Dort auch eine mikrochem. hydrostatische Wage.

[139] Chem. Zentralbl. 1923, III, 1504.

empfohlen wird, werden u. a. von Thiel und Stoll[140] und von Clerici[141] angegeben.

2. Flüssigkeiten: H. Lührig[142] bedient sich zur Bestimmung der Dichte von Milch Reischauerscher Pyknometer von 2 bis 5 cm³ Inhalt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Ozons wurde von Riesenfeld und Schwab[143] durch Wägen in einer nachträglich mit Wasser ausgemessenen Kapillare bei — 182° zu 1·784 ermittelt. Ein Hydrometer für die Bestimmung der Dichte von Oel wurde von Gill und Simms[144] angegeben. Das Mikrovolumenometer von Bolland wurde bereits erwähnt (S. 100). Bezüglich der Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Blut und Serum sei auf Abderhaldens Handbücher[145] verwiesen. Der Schwefelmethode bedient sich L. Detre,[146] der Harn mit Methylenblau oder Fuchsin färbt, und aus 2 bis 3 mm Höhe in Natriumchloridlösungen bekannter Dichte tropfen läßt, wobei das Steigen oder Sinken der gefärbten Tropfen beobachtet werden kann.

3. Gase (Molekulargewichtsbestimmung): Das Prinzip der Dampfdichtebestimmung nach Dumas wurde von Riesenfeld und Schwab[147] anläßlich ihrer Arbeit über das Ozon in den Mikromaßstab übertragen. Die Wage von Aston wurde einerseits von T. S. Taylor,[148] der den Balken an einem Quarzfaden aufhängt, modifiziert, anderseits von Stock und Siecke[149] zur Bestimmung der Molekulargewichte von Bor-

[140] Ber. 53, 2003 (1920)

[141] Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 31, I, 116; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 1124.

[142] Milchwirtschaftl. Zentralbl. 51, 157; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 849.

[143] Ber. 55, 2094 (1922).

[144] Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 547; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 686.

[145] Biochem. A. M., III. Bd., 2. Hälfte, S. 742, und biol. A. M., Abt IV, T. 3, S. 149. Ein Pyknometer für Blut u. Serum beschreibt H. Arndt, Berliner klin. Wochenschr. 58, 204.

[146] Dtsch. med. Wochenschr. 49, 985; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 65[illegible] — Man vgl. Hammerschlag, Wiener klin. Wochenschr. 1890, 1018.

[147] Ber. 55, 2093 (1922).

[148] Physical Review 10, 653 (1917). — Auch beschrieben von Ph. A. Guye, Journ. Chimie Physique 16, 46 (1918).

[149] Ber. 57, 567 (1924). Die Wage ist aus Glas hergestellt, der Balken spielt auf zwei Nadelspitzen.

wasserstoffen in die Apparatur von Stock[150] eingebaut. Zur Molekulargewichtsbestimmung bei niedrigen Gasdrucken eignet sich ferner ein Zweifadenmanometer von A. S. Coolidge,[151] das die Messung von Drucken von 1 bis 0·1 mm (Hg) gestattet.

## Druck.

T. W. Richards und Jitsusaburo Sameshima[152] bestimmten die Kompressibilität des Indiums mit einem Mikropiezometer. Ein auch auf kleine Kristalle verwendbares Verfahren zur Bestimmung der Kompressibilität fester Stoffe mittels einer Interferometer-Methode beschreibt H. C. Bates.[153] Ueber eine Kammer (von Zeiß), die die mikroskopische Beobachtung im Vakuum und bei Drucken bis etwa 9 Atmosphären gestattet, berichtet H. Klebahn.[154]

### Osmotischer Druck (Molekulargewichtsbestimmung):

Kumao Yamakami[155] führt die Aenderung des Tropfenvolums bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Barger zur Hauptsache auf Osmose in der dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen den Tropfen zurück. — Die Technik des Verfahrens wurde von K. Rast[156] weitgehend vereinfacht und verbessert.

Von kryoskopischen Mikroverfahren[157] wäre an erster Stelle die Kampfermethode von K. Rast[158] zu nennen, die wegen ihrer Einfachheit für feste organische Substanzen die allge-

[150] Vgl. den letzten Fortschrittsbericht von F. Emich.

[151] Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 1637, u. 46, 680; Chem. Zentralblatt 1924, I, 497 u. 2720. — Man sehe Haber u. Kerschbaum im letzten F. Emichschen Fortschrittsbericht.

[152] Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 49; Chem. Zentralbl. 1920, I, 875.

[153] Proc. Trans. Royal Soc. [3] 17, Sekt. III, 93 (1923); Chem. Zentralblatt 1924, II, 506.

[154] Jahrb. f. wiss. Botanik 61, 535 (1922); Referat in der Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 70 (1923).

[155] Biochemical Journ. 14, 103; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 61.

[156] Ber. 54, 1979 (1921).

[157] Man sehe auch Drucker u. Schreiner, Biol. Zentralbl. 33, 99 (1913), referiert Ztschr. anal. Chem. 62, 51 (1923), ausführlich beschrieben in H. Meyers Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., 413, und R. Salge, Ztschr. f. Kinderheilkunde 34, 330; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 517, der mittels Thermoelements den Gefrierpunkt kleiner Flüssigkeitsmengen auf 0·005° genau bestimmt.

[158] Ber. 55, 1051 u. 3727 (1922).

meinste Verwendung verdient. Wegen der hohen Molekulardepression (40°) findet man bereits mit einem guten Stabthermometer das Auslangen und kann die Molekulargewichtsbestimmung in jedem Schmelzpunktapparat vornehmen. Dabei genügen einige Zehntelmilligramme Substanz. Gerngroß und Dunkel[159] gebrauchen synthetischen Kampfer. J. Houben[160] hat die Brauchbarkeit der Methode auch für nicht zu leicht flüchtige Flüssigkeiten erwiesen.

Eine ebullioskopische Methode zur Mikro-Molekulargewichtsbestimmung hat F. Pregl[161] mit H. Lieb ausgearbeitet. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit einem Beckmann-Thermometer auf 0·002° genau. Wenn auch 7 bis 20 mg Substanz benötigt werden, so hat dies deshalb wenig zu sagen, weil die Wiedergewinnung ohne Schwierigkeit erfolgen kann.

Der Diffusion und selektiven Sorption bedient sich die Tüpfelanalyse, die F. Feigl[162] für die Zwecke der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe ausgebaut hat. Bemerkenswert ist auch die von J. Grüß[163] zur Untersuchung biologischer Flüssigkeiten benützte Methodik, bei der in Messingreifen eingespannte Filtrierpapierscheiben von 10 bis 25 cm Durchmesser verwandt werden. Während der Capillarisation des in der Mitte der Scheibe aufgesetzten Probetropfens wird zum Teil die Verdunstung durch Einbringen in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre verhindert. Um eine möglichst vollständige Trennung zu erzielen, wird vor dem Aufbringen der Probe ein Wasserring um den Mittelpunkt der Scheibe gezogen, eventuell der Probetropfen (1 mm³) mit der tausendfachen Menge Glycerin vermischt oder nach vollendeter Capillarisation von der Mitte her durch Auftragen von Wassertropfen (Alkohol, $NH_3$ usw.) nachgewaschen.

Zu Dialysierversuchen mit kleinen Flüssigkeitsmengen ist der „Wasserrosenblatt-Dialysator" von R. W. Wood[164] bestimmt: In kleine, selbstgefertigte Kollodiumnäpfchen, die man auf Wasser schwimmen läßt, kommt der zu dialysierende Probetropfen.

---

[159] Ber. 57, 744 (1924).

[160] Journ. prakt. Chem. [2] 105, 27 (1923).

[161] O. M. 194.

[162] Feigl u. Stern, Ztschr. anal. Chem. 60, 1; Feigl, daselbst 61 454; Feigl u. Neuber, ebendaselbst 62, 369; Feigl, diese Ztschr. 1, 4.

[163] Capillarisation zur Unterstützung mikrochem. Arbeiten und zur Untersuchung von Fermenten: Abderhaldens biol. A. M., Abt. IV, T. 1, S. 37.

[164] Journ. Physical. Chem. 27, 565; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 437. — Ueber die mikroskopische Struktur halbdurchlässiger Membranen (Ferrocyankupfer, bzw. Berlinerblau) siehe F. Tinker, Proc. Royal Soc. London, Serie A, 92, 357; Chem. Zentralbl. 1916, II, 367.

## Oberflächenspannung:

Traube und Somogyi[165] haben bei vergleichenden Untersuchungen mit dem Stalagmometer, dem Viscostagonometer und dem Capillarimeter gefunden, daß alle drei Apparate für nicht kolloide Flüssigkeiten annähernd übereinstimmende Werte für die Oberflächenspannung geben. Für kolloide Flüssigkeiten ist das Capillarimeter unbrauchbar; das Viscostagonometer gibt niedrigere Werte als das Stalagonometer.

Nach W. D. Harkins und E. C. Humphery[166] ist die Tropfengewichtsmethode der Capillarrohrmethode vorzuziehen. Die Genannten untersuchten auch den Einfluß von Salzen, Säuren und Basen auf die Oberflächenspannung in der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten.[167]

An neuen Apparaten wäre das Oberflächentensimeter von C. C. Kiplinger[168] anzuführen. Zu einer Bestimmung sind nur 1 bis 2 Tropfen nötig, weshalb das Instrumentchen (mit dem jene Neigung einer kurzen Flüssigkeitssäule gegen die Lotrechte bestimmt wird, bei der der untere Meniskus eine ebene Fläche bildet) mit Vorteil zur Identifizierung kleiner Mengen organischer Flüssigkeiten verwandt werden kann. Brinkman und van Dam[169] bestimmen die Oberflächenspannung mit 0·5 cm³ Flüssigkeit nach einer Modifikation des Verfahrens von Searle und Lecomte du Nouy (Bestimmung der Kraft, die nötig, um das Oberflächenhäutchen zu zerreißen). Benötigt wird außer der Torsionswage von Hartmann und Braun ein Platinring, der von der genannten Firma mitbezogen werden kann. Diese Schnellmethode liefert allerdings nur Vergleichswerte.

---

[165] Internat. Ztschr. f. physik.-chem. Biol. 1, 485 (1914); Referat: Ztschr. anal. Chem. 55, 138 (1916).

[166] Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 228; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1004.

[167] Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 242; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1005. — Man sehe weiters: S. Sudgen, Journ. Chem. Soc. London 125, 32; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2078: Ueber Aenderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur. Berczeller u. Hetényi, Biochem. Ztschr. 84, 118 u. 137; Chem. Zentralbl. 1918, I, 335 u. 408: Untersuchungen über Adsorption.

[168] Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 472; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 453. — Man sehe etwa noch: F. Eschbaum, Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 28, 397, u. 31, 211; Chem. Zentralbl. 1919, II, 389, und 1921, IV, 490: Ueber das Guttameter. Harkins u. Humphery, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 236; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1004: Zwei Apparate z. Best. d. Oberflächenspann. an d. Grenzfläche zweier Flüss. Harkins u. Brown, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 246; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1005.

[169] Münch. med. Wochenschr. 68, 1550; Chem. Zentralbl. 1922, II, 298 — Man sehe hiezu T. Tominaga, Biochem. Ztschr. 140, 230 (1923), und P. Lenard, Dallwitz-Wegener u. Zachmann, Ann. Physik [4] 74, 381; Chem. Zentralbl. 1924, II, 1013.

### Viskosität:

Ueber die Abhängigkeit der inneren Reibung flüssiger Systeme von der Temperatur stellten Herz und Martini[170] Untersuchungen auf Grund umfassender experimenteller Unterlagen an. Lidstone[171] gibt ein Quecksilberviskosimeter für sehr kleine Mengen Oel an und Lecomte du Nouy[172] ein Viskosimeter für kolloide Lösungen und physiologische Flüssigkeiten für weniger als 1 cm³ Material.

### Wärme:

Wärmemessung (Kalorimetrie): Für den Mikrochemiker kommt wohl in erster Linie die Mikrobombe von Padoa und Foresti[173] in Betracht. In einer kleinen, elektrolytisch erst verkupferten, dann vergoldeten Stahlbombe, die sich in einem Bunsenschen Eiskalorimeter befindet, werden 30 bis 60 mg Substanz verbrannt. Die Einzelbestimmungen geben um 0·1% schwankende Werte. W. A. Roth, H. Ginsberg und R. Lassé[174] beschreiben ein Kalorimeter, das mit 1/4 bis 1/5 der bisher angewandten Substanzmengen das Auslangen ermöglicht. (Bezugsquelle: Hugershoff, Leipzig.)

Vorrichtungen zur mikroskopischen Beobachtung während des Erhitzens: Ein elektrisch geheizter Thermostat, der das Mikroskop als doppelwandiger Metallkasten mit Wasserfüllung umgibt, wird von Cohen-Stuart[175] zum Studium der Plasmaströmung in Pflanzenzellen benutzt. — Heizkammern mit zirkulierenden Heizflüssigkeiten oder Dämpfen werden von Blunck[176] (Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt und

---

[170] Ztschr. anorg. Chem. 132, 41 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1311.

[171] Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 270; Chem. Zentralbl. 1917, II, 261.

[172] Journ. Gen. Physiol. 5, 429; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 997.

[173] Gazz. chim. ital. 53, 493; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 629. — Man sehe ferner: Tian, Compt. rend. 178, 705; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1835: Kompensations-Mikrokalorimeter, das 0·5 cal. pro Stunde mit einigen Prozenten Genauigkeit angibt. Wertenstein, C. r. de la Société de Science de Varsovie 16, 745 (1917); Referat in Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 15, 9.

[174] Ztschr. Elektrochem. 30, 417 (1924); Ginsberg, Diss. Braunschweig 1923. — Man sehe ferner A. Eucken, D. R. P. 384.421, Kl. 42i, vom 17. November 1923; Chem. Zentralbl. 1924, I, 815.

[175] Rec. trav. bot. Nérland 19, 137 (1922).

[176] Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 138 (1920).

Refraktion), Chamot[177] (Schmelzpunkt), Francis und Smith[178] (Verkleisterungstemperatur der Stärke) und Krais[179] beschrieben. — Das Erhitzungsmikroskop nach Endell[180] (Platinwiderstandheizung) gestattet Untersuchungen im gewöhnlichen und polarisierten Licht bei Temperaturen bis 1500° vorzunehmen.

Schmelzpunktbestimmung:[181] Ueber Kristallisationswellen beim Erstarren von Phenyloxyd und die Bildung von zellenartigen Geweben beim Erstarren von Metallen, anorganischen und organischen Verbindungen schreibt Dauzère.[182] Die Theorie der Schmelzpunktbestimmung wird in einer Veröffentlichung von H. Rassow[183] erörtert, woselbst ein Kupferblock zur Bestimmung des Schmelzpunktes bei hohen Temperaturen beschrieben ist (Beobachtung der Substanz mit einem Fernrohr, Temperaturbestimmung mit einem Thermoelement). — Mayrhofer[184] beschreibt einen Apparat, bei dem die auf einem Deckgläschen befindliche Substanz in einem Luftbad erhitzt wird. Die Vorrichtung eignet sich zur Schmelzpunktbestimmung und Bestimmung der Sublimationstemperatur, wobei vom Deckgläschen auf einen Objektträger sublimiert wird. Beobachtung eventuell mit einer Lupe. — Schmelzpunktbestimmungen bei tiefen Temperaturen hat Stock[185] ausgeführt.

---

[177] Ch. M. 220.

[178] Journ. Ind. and Engin. Chem. 8, 509; Chem. Zentralbl. 1918, I, 573.

[179] Textile Forschg. 3, 200; Chem. Zentralbl. 1922, II, 550.

[180] Ztschr. f. Krystallogr. 56, 191; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 622.

[181] Vgl. Chamot, Ch. M. 219; H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung, S. 117 (Berlin 1922); und den demnächst erscheinenden Abschnitt von Stählers anorg. A. M.

[182] Compt. rend. 162, 385 u. 597; Chem. Zentralbl. 1916, II, 86 u. 251. Ueber das Erstarren des Schwefels: J. Scott, Chem. Trade Journ. 65, 443 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, I, 448. — P. Gaubert, Compt. rend. 162, 554; Chem. Zentralbl. 1916, II, 213. — Ueber die Kristallisation unterkühlter Schmelzen, die Kernverteilung bei spontaner Kristallisation, erzwungener Kristallisation und die Nomenklatur der Aggregatbildungen vgl. man K. Schaum u. Rörig, Ztschr. anorg. Chem. 120, 241; 132, 77; Chem. Zentralbl. 1922, III, 4, u. 1924, I, 1309.

[183] Ztschr. anorg. Chem. 114, 117 (1920). — Die Vorrichtung eignet sich auch zur Bestimmung der kritischen Temperatur (und Druck). Ueber Bestimmung der kritischen Temperatur des flüss. Ozons sehe man Riesenfeld u. Schwab, Ber. 55, 2095 (1922).

[184] Az. 263.

[185] Ber. 50, 156 (1917).

Siedepunktbestimmung, Destillation, Fraktionieren: F. Emich[186] bestimmt den Siedepunkt unter Aufwendung von zirka 1 mm³ Substanz in einer Kapillare im Schmelzpunktapparat. Der Kochpunkt gibt sich dadurch zu erkennen, daß die beim Zuschmelzen des haarfein ausgezogenen, mit Flüssigkeit erfüllten unteren Endes der Kapillare entstehende Gasblase sich vergrößert und dadurch die darüber befindliche Flüssigkeit zum Niveau der Badflüssigkeit aufsteigt. Bei gewöhnlicher Temperatur fester Stoffe werden im geschmolzenen Zustand in die Kapillare eingesogen. Das Verfahren gibt bei möglichster Einfachheit sehr gute Resultate und ist nach Chr. Hansen[187] auch bei vermindertem Druck anwendbar. Anschließend haben Lanyar und Zechner[188] eine ebenfalls von F. Emich ersonnene Methode der Fraktionierung ausgearbeitet, bei der ein Tropfen der betreffenden Flüssigkeit, in einem am Boden eines engen Röhrchens befindlichen Asbestpfropf aufgesaugt, vorsichtig erhitzt wird. Vom höchsten Teil des an den Wänden des Röhrchens aufsteigenden Kondensatringes wird mit einer an einem Ende haarfein ausgezogenen Kapillare, wie sie für die Siedepunktbestimmung nach Emich verwandt wird, zirka 1 mm³ Flüssigkeit aufgesaugt. Der Rest wird nach dem Erkalten des Fraktionierröhrchens wieder in den Asbestpfropf hinunterzentrifugiert, abermals vorsichtig erwärmt usw., bis der ursprüngliche Tropfen in fünf bis zehn oder mehr Fraktionen zerlegt ist. Die Siedepunktkapillaren, die die einzelnen Fraktionen enthalten, kommen zur Bestimmung des Kochpunktes, der Reihe nach nebeneinander auf einer Glasplatte befestigt, in die Badflüssigkeit des Schmelzpunktbestimmungsapparates. Nach Bestimmung des Siedepunktes können einzelne Fraktionen nach Wunsch wieder vereinigt und einer abermaligen Fraktionierung unterworfen werden.

Chamot destilliert von einem Uhrglas auf ein darüber gelegtes Deckgläschen und beschreibt auch eine Abänderung von Emichs Mikrodestillationsapparat.[189] — Einen Vakuumapparat zur Mikrodestillation, den man leicht selbst aus einem Reagensglas

[186] Monatsh. Chem. 38, 219 (1917). — Zu erwähnen wäre ferner eine Abänderung des Pawlewsky-Verfahrens von Boldyrew: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 48, 1862 (1917); Chem. Zentralbl. 1923, II, 1229.

[187] Houbens Methoden d. organ. Chemie, I. Bd., S. 769.

[188] Monatsh. Chem. 43, 405 (1922).

[189] Ch. M. 293 u. 295.

herstellen kann, beschreibt F. Pregl.[190] A. Stock[191] hat seine Technik zur experimentellen Behandlung kleiner Mengen empfindlicher Flüssigkeiten (Gase) in den Berichtsjahren des weiteren ausgebaut.

Die Mikro-Destillations (Franktionier-) Apparate von S. F. Dufton,[192] G. Widmer[193] und P. Groß und A. H. Wright[194] lehnen sich konstruktiv an die gebräuchlichen Makroapparate an. Dasselbe gilt für einen Wasserdampf-Destillationsapparat von Pozzi-Escot,[195] der hier erwähnt werden könnte.

Der Tropfer von F. Emich[196] gestattet jederzeit, rasch und bequem kleine Mengen flüssiger Reagenzien (Wasser) frisch destilliert zu erhalten und empfiehlt sich zum Gebrauch bei subtilen mikrochemischen Arbeiten.

Sublimation: Chamot[197] beschreibt das Verfahren von A. W. Blyth[198] zur Bestimmung der Sublimationstemperatur, bei welchem die Sustanz zwischen zwei Deckgläschen auf Quecksilber schwimmend erhitzt wird. Der Edersche Apparat zur Sublimation im Vakuum wurde von O. Werner[199] modifiziert. F. Pregl[200] führt die Vakuumsublimation analog dem Makroverfahren in einem Glasrohr durch. R. Kempf[201] gewinnt, indem er die von den Dämpfen zurückzulegende Strecke auf Bruchteile

---

[190] O. M. 206.

[191] Siehe den letzten F. Emichschen Fortschrittsbericht und Ber. 49, 111; 50, 156 u. 989; 51, 983; 53, 751. — In diesem Zusammenhange sei ferner verwiesen auf: Paneth, Johannssen u. Matthies, Ber. 55, 769, und Dennis, Corey und Moore, Journ. Americ. Chem. Soc. 46, 657 (1924).

[192] Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 45; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 243. (15 $cm^3$.)

[193] Helv. chim. acta 7, 59 (1924): Für 2 $cm^3$. — Vgl. L. Crismer, Chem. Zentralbl. 1924, II, 1608.

[194] Journ. Ind. and Engin. Chem. 13, 701; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 1029.

[195] Chem. Zentralbl. 1904, II, 489.

[196] Ztschr. anal. Chem. 54, 489 (1915).

[197] Ch. M. 291.

[198] Poisons: Their Effects and Dedection 259, London 1906.

[199] Diese Ztschr. 1, 33. — F. Emich verwendet einen Messingkühler, der unten eine ebene Fläche besitzt, an die mit etwas Vaselin ein Deckgläschen angeklebt wird, an dem sich das Sublimat niederschlägt.

[200] O. M. 207. — Man sehe auch: Schoeller, Ztschr. angew. Chem. 35, 506, und Emich, Prakt. 101, 135, 147.

[201] Ztschr. anal. Chem. 62, 284 (1923); diese Ztschr. 1, 90 (1923).

eines Millimeters herabsetzt, durch sehr lange andauernde Erhitzen bereits weit unter der eigentlichen Sublimationstemperatur bei Atmosphärendruck Sublimate. (Elektrische Heizvorrichtung mit automatischer Temperaturregulierung.) Das Verfahren ist aber auch mittels eines mit Gas geheizten Metallblocks leicht durchführbar.[202] — Schließlich sei nochmals auf den Apparat von Mayrhofer[203] hingewiesen.

**Elektrochemie:**

Elektrolyse: V. Kohlschütter[204] untersuchte die Vorgänge an den Elektroden während der Elektrolyse unter dem Ultramikroskop. Die Elektroden waren abgeschliffene Drahtspitzen, die gleichzeitig oder auch nur einzeln ins Gesichtsfeld gebracht werden konnten. Untersucht wurde die Abscheidung von Kupfer und von Silber und die Zersetzung des Wassers unter Anwendung von Elektroden aus Cu, Ag, Pb, Cd und Ni. Chamot[205] benutzt Bildung und mikroskopisches Bild der Metallbäume als analytische Kennzeichen. O. Schumm[206] weist kleine Mengen Blei in Harn (0·3 bis 0·1 mg Pb bei Verdünnungen bis zu 1 : 200.000) nach, indem er das Blei zunächst durch Elektrolyse an zwei kleinen Platinelektroden sammelt. — Eine Apparatur zur elektrolytischen Zersetzung organischer Säuren mit kleinen Flüssigkeitsmengen verwandten Henrich und Schenck.[207]

Zur Ausführung quantitativer elektrolytischer Versuche unter Benutzung der Kuhlmannschen Mikrowage wird man sich mit Vorteil der Elektrolysenapparatur von F. Pregl[208] bedienen. Das Elektrolysengefäß, eine kurze Proberöhre, wird in einem Holz- oder Hartgummiring (von einem Stativ getragen) von drei Metallfedern

[202] Emich, Prakt. 151.

[203] Siehe Schmelzpunktbestimmung. — Es sei des weiteren verwiesen auf: Behrens-Kley, M. A. 188, 189, 191, 195, 196, 197; O. 3, 199. Räthgen, Chem. Ztg. 45, 1101 (1921). Rosenthaler, Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 23, 577, und Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 59, 140 (1920).

[204] Ztschr. Elektrochem. 30, 164; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2765.

[205] Ch. M. 375. — Man sehe auch: G. Gruber, Ztschr. physik.-chem. Unterr. 28, 305 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 498: Demonstration von Metallbäumen. Rothe, Apoth.-Ztg. 34, 437, und R. Fischer, daselbst 35, 20; beide Chem. Zentralbl. 1920, II, 360.

[206] Ztschr. physiol. Chem. 118, 189; Chem. Zentralbl. 1922, II, 674.

[207] Ber. 52, 2120.

[208] O. M. 164; Prakt. 159.

gehalten. Als Kathode dient eine kleine Drahtnetzelektrode, als Anode ein Platindraht, welcher ebenso wie der Zuleitungsdraht der Kathode mit dem aus dem Reagenzglas hervorragenden, nach unten umgebogenen Ende in ein in den Tragring eingelassenes Quecksilbernäpfchen eintaucht, wodurch in einfachster Weise die Verbindung mit der Stromquelle hergestellt wird. Mit dem Tragring ist das Elektrolysengefäß am Stativ, das außerdem einen Mikrobrenner trägt, in jeder Richtung verstellbar befestigt. Auf mechanische Rührung kann Pregl verzichten, nachdem er die Flüssigkeit während der Elektrolyse im Sieden erhält (eine kleine, mit kaltem Wasser gefüllte Birne dient als Rückflußkühler), was den weiteren Vorteil hat, daß das zurückfließende Kondensat die Innenwand des Elektrolysengefäßes ständig abspült (Verhinderung der Verluste durch Versprühen des Elektrolyten).

Riesenfeld und Möller[209] machten quantitative Bestimmungen mit Bruchteilen von Milligrammen Kupfer, Silber oder Quecksilber mit einem Elektrolysenapparat, der gestattet, den Elektrolyten zum Schluß ohne Stromunterbrechung durch Wasser zu verdrängen. Während der Elektrolyse wurde mechanisch gerührt, die Wägungen erfolgten mit einer hochempfindlichen Nernstwage.

**Elektrische Wanderung der Kolloidteilchen (Kataphorese):** The Svedberg und Andersson[210] haben die von Quincke, Cotton, Mouton, Svedberg u. Ellis angebahnte Methode der mikroskopischen Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit weiter ausgebildet. Die Beobachtung (Ultramikroskop) erfolgt durch Momentaufnahmen. Zur Vermeidung schädlicher Wirkungen durch die Elektrolyse wird Gleichstrom nur während der Sekundenbruchteile der Aufnahme wirken gelassen.

Leitfähigkeitsmessung: Eine Zelle aus Quarzglas für Leitfähigkeitsmessungen mit 2·5 cm³ Inhalt verwandte E. Warburg[211] zur

[209] Ztschr. Elektrochem. 21, 137 (1915); biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 303.

[210] Kolloid Ztschr. 24, 115 (1919). — Man sehe auch: A. Gyemant, Ztschr. physik. Chem. 102, 74 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, III, 178. (Wanderung von Wassertröpfchen, bzw Tröpfchen wässeriger Lösungen in Emulsionen mit organischen Flüssigkeiten.) — v. Szent Györgyi, Biochem. Ztschr. 110, 116; Chem. Zentralbl. 1921, II, 1 (Beobachtung der Wanderung am Objektträger). Biochem. Ztschr. 139, 74; Chem. Zentralblatt 1923, IV, 630 (Mikroapparat z. Bestimmg. d. Wanderungsgeschw. n. d. Prinzip von Landsteiner—Pauli—Michaelis).

[211] Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1919, 960; Chem. Zentralbl. 1920, I, 199. — Eine Leitfähigkeitszelle f. kleine Mengen Blut.

Verfolgung photochem. Reaktionen. — Bezüglich Leitfähigkeitstitration (Konduktometrie) sei mir gestattet, auf die Veröffentlichungen von I. M. Kolthoff[212] hinzuweisen.

Spannungsmessung: F. Powis[213] benutzt das Verfahren von Ellis zur Ermittlung der Potentialdifferenz an den Grenzflächen Oel—Wasser, indem er mikroskopisch die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen einer Oelemulsion bestimmt.

Marcel Boll[214] gibt eine sehr empfindliche elektrometrische Meßmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit an, mittels deren reagierenden Massen von der Größenordnung $10^{-8}$ mg nachgewiesen und die verschiedensten Arten chemischer Reaktionen verfolgt werden können.

Mikroelektroden zur Wasserstoffjonen-Konzentrationsbestimmung beschreiben u. a. G. Lehmann[215], C. Sannié[216] und H. S. Simms.[217] — Bezüglich der elektrometrischen Titrationsmethoden verweise ich vor allem auf E. Müllers[218] „elektrometrische Maßanalyse" woselbst weitere Literatur angegeben ist.

### Optische Eigenschaften

Prüfung auf optische Inhomogenität:

Hier sei bemerkt, daß nach R. Gans[219] das Tyndallphänomen (auf dessen Feststellung ja jeder Nachweis optischer Inhomogenität hinausläuft) nicht als Kennzeichen kolloider Lösungen gelten kann,

---

Gettler u. Baker, Journ. of Biol. Chem. 25, 211; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1037. — Ueber die Leitfähigkeit in Seifenlamellen: W. Rickenbacher, Kolloidchem. Beih. 8, 139; Chem. Zentralbl. 1916, II, 47.

[212] Z. B. in der Ztschr. anal. Chem., Bände 61 u. 62.

[213] Ztschr. physik. Chem. 89, 91 u. 179 ff; Chem. Zentralbl. 1915, I, 1294.

[214] Ann. Physik [9] 2, 5 u. 226 (1914); Chem. Zentralbl. 1916, I, 356.

[215] Biochem. Ztschr. 139, 213; Chem. Zentralbl. 1923, IV, 630 — Man sehe auch C. Drucker, biol. A. M., Abt. III, T. A. S. 547.

[216] C. r. soc. de biologie 90, 84; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1840.

[217] Einfache Wasserstoffelektrode für 1 bis 2 cm³ Lösung, die durch fließendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wird. Journ. Americ. Chem. Soc. 45, 2503 (1923), Chem. Zentralbl. 1924, I, 2670.

[218] Dresden u. Leipzig 1923.

[219] Ztschr. f. Physik 17, 353, u. 22, 44; Chem. Zentralbl. 1923, III, 1592, u. 1924, I, 2331. — Man sehe etwa noch Dießelhorst u. Freundlich, Physik. Ztschr. 17, 117 (1916), Referat: Großmanns Fortschritte d. Chem., usw. 13, 64: Ueber Aenderung des Tyndallichtes durch die Bewegung von Solen u. die Best. d. Gestalt kolloider Teilchen.

da es ihm gelungen ist, dasselbe in molekulardispersen Lösungen und in reinen Flüssigkeiten nachzuweisen.

1. Mikroskopische Beobachtung:[220] Bezüglich der Ultramikroskope sei hier nur erwähnt, daß C. C. Kiplinger[221] eine einfach herzustellende Improvisation beschreibt. Ueber photographische Verfolgung der ultramikroskopischen Erscheinungen (Brownsche Bewegung) sehe man Rebière.[222]

Eine Vorrichtung, die etwa den Uebergang vom Dunkelfeldmikroskop zum Agglutinoskop darstellt, ist das Seroskop (Disperskop) nach Dold.[223] Sie eignet sich für die Beobachtung von Flockungsreaktionen und zum Studium der (groben) Struktur disperser Systeme (Serum usw.) und kann zu jedem Mikroskop bei 10- bis 500facher Vergrößerung verwendet werden. — In diesem Zusammenhange mögen nun noch einige Arbeiten angeführt werden, die nicht nur ausschließlich das Interesse der Kolloidchemiker beanspruchen dürften: R. Lorenz und W. Eitel[224] über Metallnebel in Salzen; Kalkowsky[225] über Opaleszenz und Asterismus von Quarz; Bleyer und Seidl[226] über das Casein; Schidlof und Targonski[227] über die Brownsche Bewegung von Oel-, Zinn- und Cadmiumteilchen in Gasen bei verschiedenem Druck; Wells und Gerke[228] über eine Oscillationsmethode zur Messung der Größe ultramikroskopischer Teilchen in Gasen; R. A. Millikan:[229] Fallgesetz für kleine, kugelförmige Körper in Gasen; Arne Westgren:[230] Diffusion und Fallgeschwindigkeit der Teilchen von

---

[220] Man vgl. auch das Kapitel Mikroskop.

[221] Journ. Americ. Chem. Soc. 39, 1616 (1917).

[222] Bull. Soc. Chim. de France [4] 17, 155; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1310.

[223] Dtsch. med. Wochenschr. 47, 413; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 88. (Zu beziehen von E. Leitz, Berlin.) — Man vgl. Oelze, Dtsch. med. Wochenschr. 47, 1357; Chem. Zentralbl. 1922, II, 180, über die Präzipitinreaktion im Dunkelfeld.

[224] Ztschr. anorg. Chem. 91, 46, 57, 61; Chem. Zentralbl. 1915, I, 523.

[225] Ztschr. f. Krystallograph. 55, 23; Chem. Zentralbl. 1915, II, 432.

[226] Koll. Ztschr. 30, 117 (1922); Chem. Zentralbl. 1922, III, 834.

[227] Compt. rend. 162, 788; Chem. Zentralbl. 1916, II, 368.

[228] Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 312; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 519.

[229] Physical Review [2] 22, 1 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 1618.

[230] Ztschr. physik. Chem. 89, 63 (1914); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1299.

Selen- und Goldsolen; derselbe[231] über die Bestimmung der Häufigkeit der verschiedenen Teilchengrößen in dispersen Systemen; Westgren und Reitstötter[232] über Koagulation grobdisperser Systeme.

2. Nephelometrie:[233] Die Leistungsfähigkeit der nephelometrischen Untersuchungsmethodik ist wohl am besten durch die Angaben charakterisiert, daß man mit ihrer Hilfe imstande ist, einen Teil Ammoniak in 160 Millionen Teilen Wasser qualitativ nachzuweisen[234] und Mengen von 0·5 γ $P_2O_5$ (in 25 cm³ Lösung!) mit einer Genauigkeit von zirka ∓ 0·5% quantitativ zu bestimmen.[235] — Kleinmann[236] folgert aus der Lord Rayleighschen Formel für die Stärke des Tyndallichtes, daß dieselbe der Konzentration an trübenden Stoffen proportional sein muß, wenn das Volumen des einzelnen Teilchens, die Dichte des trübenden Stoffes und die Lichtwellenlänge konstant gehalten werden, und bestätigt die Richtigkeit dieses Satzes durch Versuche.[237] Daher muß man bei der Herstellung der Trübungen (kolloiden Lösungen), um die Bedingung der gleichen Teilchengröße der zu vergleichenden Lösungen zu erfüllen, gewisse, für jeden trübenden Stoff vorher zu ermittelnde, Vorschriften einhalten. Kleinmann macht auch darauf aufmerksam, daß die Eignung der einzelnen Stoffe zur Herstellung von für die quantitative nephelometrische Vergleichung dienenden Trübungen eine ganz verschiedene ist. So bereitet die Herstellung vergleichbarer Silberchloridsuspensionen große Schwierigkeiten.

Von neuen Nephelometern ist in erster Linie jenes zu nennen, mit dem Kleinmann[238] seine Versuche angestellt hat. Das von

[231] Ztschr. anorg. Chem 94, 193; chem. Zentralbl. 1916, I, 1110. — Hiezu Sven Oden, Koll. Ztschr. 18, 33 (1916); Großmanns Fortschr. d. Chem. usw. 13, 64.

[232] Ztschr. physik. Chem. 92, 750 (1918); Chem. Zentralbl. 1918, II, 270.

[233] Man sehe besonders H. Kleinmann, biol. A. M., Abt. IV, T. 3, S. 358 ff. — Historisches geben Kober u. Graves, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7, 843; Chem. Zentralbl. 1915, II, 1262.

[234] Ph. A. Kober, Technische Anwendung d. Nephelometrie. Journ. of Ind. and Engin Chem. 10, 556; Chem. Zentralbl. 1918, II, 1076.

[235] Kleinmann, Biochem. Ztschr. 99, 115 (1919).

[236] Daselbst. — Man sehe hiezu etwa noch Lednický, Koll. Ztschr. 32, 12 (1923).

[237] Hiezu A. A. Weinberg, Biochem. Ztschr. 125, 296 u. 308 (1921).

[238] Biochem. Ztschr. 99, 129, u. 137, 144. — A. A. Weinberg, De Beteekenis van de Nephelometrie voor de Physiologie en de Pathologie,

der Firma Schmidt & Haensch erzeugte Instrument lehnt sich konstruktiv an das Chromophotometer von Plesch an und gestattet die Vergleichung zweier trüber Lösungen mit einer Genauigkeit von 0·5 bis 0·3% vorzunehmen. Im neuesten Modell können die Lösungen sowohl in prismatischen Trögen als auch in Reagenzgläsern untersucht werden. Zur Nephelometrie kleiner Flüssigkeitsmengen werden kleine Reagenzgläschen von 2·6 bzw. 1·5 cm³ Fassungsraum geliefert, die, in mit dem Lösungsmittel gefüllten, prismatischen Trögen befestigt, in den Apparat eingeführt werden. Auch werden zur Mikronephelometrie die gewöhnlichen Tauchzylinder gegen kleinere umgetauscht.

Nephelometer, die durch Umbau des Dubosq-Kolorimeter erhalten wurden, beschreiben Baudouin und Bénard[239] und Bloor.[240] Ph. A. Kober[241] hat sich mit der Verbesserung seines Nephelometers beschäftigt. Das Tyndallmeter nach Mecklenburg und Valentiner[242] ist zur eigentlichen Nephelometrie weniger geeignet, jedoch bis heute das korrekteste Instrument[243] zur Messung des Tyndallichtes und kann bei Arbeiten über Teilchengröße, Wellenlänge des Lichtes, Fluoreszenzhelligkeit, Probleme der Kolloidchemie, mit Vorteil benutzt werden. Das Instrument vergleicht

Diss. Groningen 1921; und Biochem. Ztschr. 125, 292 (1921): beschreibt ein dem Kleinmannschen ähnlicher Nephelometer mit konstantem Standard. — St. Ruszn yák, Biochem. Ztschr. 133, 365 (1922): beschreibt einen auswechselbaren Zusatzteil, mittels dessen das Chromophotometer nach Plesch in ein dem Kleinmannschen ähnliches Nephelometer umgewandelt werden kann. Einen bequemen Trübungsstandard gibt Kleinmann, Biochem. Ztschr. 137, 150, an.

[239] C. r. soc. de Biologie 83, 602; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 62.

[240] Journ. of Biol. Chem. 22, 145 (1915).

[241] Daselbst 29, 155; Chem. Zentralbl. 1917, II, 717. Kober u. Klett, ebendaselbst 47, 19; Chem. Zentralbl. 1921, IV, 889. — Eine Beschreibung des neuesten Modells der Koberschen Nephelometer gibt A. A. Weinberg, l. c.

[242] Vgl. den letzten F. Emichschen Fortschrittsbericht; Ztschr. Instrumentenkunde 34. 209; Physik. Ztschr. 15, 267; Mecklenburg, Koll. Ztschr. 16, 97; Die Naturwissenschaften 3, 317. — Man sehe auch Tolman u. Vliet, Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 297; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 519; Apparat z. Best. d. Stärke d. Tyndallphänomens. — Die Objektiviverung der Helligkeitsvergleichung wäre etwa mit dem registrierenden Mikrophotometer von W. J. H. Moll, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. Natk. Afd. 28, 566 (1919); Chem. Zentralbl. 1920, II, 627, zu erreichen.

[243] Kleinmann, Zitat 233.

die Intensität des Tyndallichtes mit jener des das Tyndallphänomen erzeugenden Lichtes. Ein Teil des erzeugenden Lichtes wird zu diesem Zweck vor Eintritt in die Küvette mit der trüben Lösung abgezweigt und kann durch Nicolsche Prismen beliebig und meßbar geschwächt werden. W. C. Bowers und J. Moyer[244] benutzen in ihrem Trübungsmesser den photometrischen Oelfleck zur Vergleichung von Probe und Standard.

Chéneveau und Audubert[245] haben ein Nephelometer gebaut, das die Intensität des aus der Trübung austretenden Lichtes mit jener des eintretenden Lichtes vergleicht. (Genauigkeit der Messung 2 bis 5%.) Die Stärke der Lichtabsorption wird ferner auch durch das Opazimeter von Holker[246] bestimmt, bei dem die Einstellung auf das Sichtbarwerden eines gut beleuchteten, dünnen Kupferdrahtes, der quer über den Boden des die Flüssigkeit enthaltenden Rohres gespannt ist, erfolgt. Für gewöhnlich arbeitet man mit einem kalibrierten Rohr von 2 cm Weite und 25 cm Länge, das 2 cm über dem Boden einen Hahn besitzt. Stehen nur kleine Mengen Flüssigkeit zur Verfügung, so wird ein enges Rohr (zirka 1·25 cm³ Inhalt) verwandt.

### Fluoreszenz, Fluorometrie, Lumineszenz:[247]

F. E. Lloyd[248] beobachtet die Fluoreszenz pflanzlicher Chromatophoren mit dem Kardioid-Dunkelfeldkondensor. Die Einstellung erfolgt derart, daß der Lichtkegel vom Deckglas ins Präparat zurückreflektiert wird. Quantitative Bestimmungen basiert

---

[244] Journ. Biol. Chem. 42, 191 (1920).

[245] Compt. rend. 168, 767, u. 170, 728; Journ. de Physique et le Radium [6] 2, 19; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 62, u. 1922, II, 3.

[246] Biochemical Journ. 15, 216 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, II, 355. S. a. Pihlblad, Chem. Zentralbl. 1918, II, 92: Lichtabsorpt. u. Teilchengr. in dispersen Systemen, und J. Holker, Proc. Royal Soc. London, A. 102, 710 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2863, über periodische Opazität kolloider Lösungen bei wachsender Elektrolytkonzentration.

[247] Bezüglich der allgemeinen Richtlinien bei der Untersuchung fluoreszierender Stoffe sehe man H. Kauffmann, biol. A. M., Abt. II, T. 1, S. 131. — Siehe auch Prakt. 103. — Moreau, Journ. Pharm. et Chim. [7] 27, 184; Chem. Zentralbl. 1923, II, 1202, gibt eine einfache, dem Luminoskop von Tswett ähnliche Vorrichtung zum Erkennen schwacher Fluoreszenzerscheinungen an.

[248] Trans. r. Soc. Canada 17, 129 (1923); Science 58, 91 (1923); Referat Ztschr. wiss. Mikroskop. 40, 404 (1924).

Desha[249] auf die Vergleichung der Intensität des Fluoreszenzlichtes im Kober schen Nephelometer. Die Erregung der Fluoreszenz erfolgt mit ultraviolettem Licht (Quarzlampe und Filter). An Lösungen von Chininsulfat und von Anilin-Jodeosin wird gezeigt, daß bei verdünnten Lösungen Proportionalität zwischen Intensität der Fluoreszenz und Konzentration der Lösung an fluoreszierendem Stoffe besteht. Jentzsch-Graefe[250] berichtet über Versuche mit der Lumineszenzlampe von Leitz (Wetzlar), einer Liliputbogenlampe mit Eisenkohlen, vollständig lichtdichtem Gehäuse und U.-V.-Filter. G. Riedel[251] verbindet zur Untersuchung der Edelsteine eine Röntgenröhre und eine Kathodenröhre, die beide bequem mit Edelsteinen beschickt und hierauf zusammen evakuiert werden können. Die Lumineszenzerscheinungen einerseits bei Kathodenbestrahlung, anderseits bei Röntgenbestrahlung gestatten die Charakterisierung der Steine und ihre Unterscheidung von Surrogaten.

Untersuchung auf Färbung, Kolorimetrie:

Zur Erkennung der Färbung kleiner Flüssigkeitsmengen schleudert F. Emich[252] den Probetropfen in eine einseitig zugeschmolzene Kapillare, schneidet das andere Ende knapp unterhalb des Flüssigkeitsspiegels ab und fixiert das Röhrchen mittels eines Wachsfußes oder einer besonderen Klemme in lotrechter Lage auf einem Objektträger. Wo das Röhrchen am Objektträger aufsteht, wird mit einem Tropfen Zedernöl oder Wasser eine optische Verbindung hergestellt. Die Kapillare wird bei nicht zu starker Vergrößerung von unten her kräftig mit dem Kondensor beleuchtet und das Mikroskop auf die Mündung (am oberen Ende) der Kapillare eingestellt.

[249] Journ. Americ. Chem. Soc. 42, 1350; Chem. Zentralbl. 1920, IV, 658. — Man sehe auch Decomps, Goiffon u. Brousse, Chem. Zentralbl. 1924, I, 2293.

[250] Ztschr. physik.-chem. Unterr. 32, 181; Chem. Zentralbl. 1920, I, 191. — Ueber die Herstellung von Farbfiltern sehe man u. a. Hartridge, Chem. Zentralbl. 1920, IV, 159, und ferner sei bezüglich der Ultraviolettdurchlässigkeit verschiedener gefärbter Medien auf eine Arbeit von H. W. L. Absalom, Chem. Zentralbl. 1917, II, 794, verwiesen.

[251] Fachzeitschr. d. Wiener Juweliere, Gold- u. Silberschmiede 6, Nr. 1, 1 bis 6, Nr. 8, 8; Chem. Zentralbl. 1916, I, 437.

[252] Ztschr. anal. Chem. 54, 496 (1915); Biol. A. M., Abt. I, T. 3, S. 156. — Prakt 95.

Hier wären nun auch die Neuerungen in der Kolorimetrie zu berücksichtigen. Denn wenn man auch meist mit größeren Flüssigkeitsmengen arbeitet, werden doch in der Regel nur sehr geringe absolute Mengen färbender Stoffe kolorimetrisch verglichen. Bezüglich der allgemeinen Richtlinien und der verschiedenen Kolorimetertypen sei auf Kleinmann[253] verwiesen. Was die Kolorimetrie mit kleinen Flüssigkeitsmengen betrifft, so wurde über das Zentrifugier-Mikrokolorimeter von Th. v. Fellenberg[254] in dieser Zeitschrift bereits berichtet; das Mikrokolorimeter und Nephelometer von Baudouin und Bénard[255] wurde bereits erwähnt. Ferner hat J. de Haan[256] ein Kolorimeter für sehr geringe Flüssigkeitsmengen für den klinischen Gebrauch improvisiert, und endlich beschreibt V. C. Myers[257] ein Kolorimeter nach dem Prinzip von Hellige für 1·5 cm³ Flüssigkeit.

Spektroskopie:[258]

Zur spektroskopischen Untersuchung von kleinen Flüssigkeitsmengen mittels des Spektralokulars bringt Chamot[259] den Probetropfen in ein beidseitig rechtwinklig abgeschliffenes Glasrohrstück, das in die Bohrung eines Korkes paßt. Die untere Mündung

[253] Biol. A. M., Abt. IV, T. 3, S. 335, woselbst eine ausführliche Beschreibung des Chromophotometers nach Plesch (Fa. Schmidt & Haensch, Berlin). — Ueber ein neues Kolorimeter d. Fa. Leitz, Wetzlar, berichtet K. Bürker, Ztschr. angew. Chem. 36, 427 (1923); Chem. Zentralblatt 1924, I, 1417. — Bezüglich Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration mit Indikatoren sehe man L. Michaelis, biol. A. M., Abt. III, T. A, S. 487. — Einen einfachen Apparat zur Bestimmung der PH mit Michaelisschen Indikatoren gibt E. Breßlau, Dtsch. med. Wochenschrift 50, 164; Chem. Zentralbl. 1924, I, 1694, an.

[254] 2, 23 (1924).

[255] Siehe Nephelometrie.

[256] Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 66, 1076; Chem. Zentralbl. 1922, II, 915.

[257] Journ. of Laborat. and Clin. Med. 7, 237; Chem. Zentralbl. 1922, IV, 105

[258] Ueber einen Versuch zur Spektralphotometrie der Farben ultramikroskopischer Einzelteilchen berichtet R. Fürth, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math. naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 127, 1 (1918). — Bezüglich Röntgenspektroskopie verweise ich etwa auf De Coster, Ztschr. Elektrochem. 29, 344 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 432, und auf Hevesy u. Jantzen, Journ. Chem. Soc. London 123, 3218 (1923); Chem. Zentralblatt 1924, I, 629.

[259] Ch. M. 136. — Vgl. die koloriskopische Kapillare, diese Zeitschrift 2, 58.

ist durch ein aufgekittetes Deckgläschen verschlossen. Mehr Flüssigkeit wird beim Gebrauch der W. W. Andrews schen Zelle[260] benötigt. Diese besteht aus einem Glasring von etwa 2 cm Durchmesser und Höhe, der auf einen Objektträger aufgekittet ist; auf die Mündung des Glasringes ist ein Gummistopfen aufgelegt, in dessen Bohrung das Beobachtungsrohr (ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser und etwas länger als die Höhe des Glasringes + Gummistopfen, dessen untere Mündung durch ein aufgekittetes Planglas verschlossen ist) in der Höhe verstellbar getragen wird. Der weite Glasring ist mit einer Millimeterteilung versehen. Die Vorrichtung gestattet, die Absorptionsbanden geringer Mengen von Lösungen bei verschiedener Schichtdicke und Verdünnung auszumessen. Im übrigen sei noch bemerkt, daß Chamot[261] besonders das Spektralokular der Fa. W. und H. Seibert, Wetzlar, wegen der Möglichkeit einer genaueren Ausmessung der Spektren den Chemikern zum Gebrauch empfiehlt.

Bestimmung des Brechungsindices:[262]

Für den Mikrochemiker kommt zur Bestimmung der Brechungsindices fester Substanzen wohl zunächst das Einbettungsverfahren in Betracht, das an Apparaten nur das ohnehin vorhandene Mikroskop benötigt und die Refraktion nach Chamot[263] mit einer Genauigkeit von 1 bis 5 Einheiten der dritten Dezimale zu bestimmen gestattet. Ueber die Theorie des Verfahrens lese man die Veröffentlichungen von K. Spangenberg[264] nach, der das Zustande-

[260] Ch. M. 137. Das Pulfrichsche Absorptionsgefäß, Löwe, Chem. Ztg. 46, 15 (1922), das zum Gebrauch in Verbindung mit dem Zeißschen Vergleichsspektroskop bestimmt ist und die Schichtdicke auf 0·01 mm genau abzulesen gestattet, könnte auch zum Gebrauch mit dem Spektralokular adaptiert werden. — Ein Mikro-Baly-Rohr beschreiben K. Schäfer u. W. Köhler, Ztschr. anorg. Chem. 104, 212 (1918); Chem. Zentralbl. 1911, III, 175.

[261] Ch. M. 135, Anmerkg. — Ueber einen einfachen Mikrospektralapparat sehe man auch Metzner, Mikrokosmos 12, H. 12, S. 169 (18/19).

[262] Hier wären etwa die Arbeiten von H. N. Holmes u. Don H. Cameron, Journ. Americ. Chem. Soc 44, 71 ff; Chem. Zentralbl. 1923, I, 4, zu erwähnen. Dieselben erhalten transparente Emulsionen, wenn sie Flüssigkeiten gleicher Refraktion emulgieren. Besitzen die Flüssigkeiten sehr verschiedene Dispersion, so erhalten sie opalisierende (chromatische) Emulsionen.

[263] Ch. M. 234.

[264] Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 1 (1921); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 622. — Ueber die Arbeitsmethodik schreibt Spangenberg in den Fort-

kommen der Beckeschen Linie an sehr dünnen Objekten auf Beugungsinterferenzen zurückführt, die in ihrem Verlauf mit der Abbeschen Theorie für die Maxima und Minima bei der Abbildung einer Grenze übereinstimmen. Erst bei Objekten von mehr als Dünnschliffdicke treten die Erscheinungen der Strahlenbrechung in den Vordergrund, und zwar bei schiefen Grenzflächen rascher als bei vertikalen.

Für die Praxis des Verfahrens empfiehlt Spangenberg die folgenden Einbettungsflüssigkeiten (Gemische):

| Refraktion: | Gemische von: | Siedepunkte: |
|---|---|---|
| 1·742—1·589 | Methylenjodid . . . . . | 151—153° |
| | + Bromoform . . . . . | 150·5° |
| 1·658—1·624 | Monobromnaphthalin . . . . | 277° |
| | + Chinolin . . . . . | 238° |
| 1·624—1·542 | Chinolin . . . . . | 238° |
| | + Diäthylanilin . . . . . | 215·5° |
| 1·624—1·47 | Chinolin . . . . . | 238° |
| | + Glycerin . . . . . | 290° |

Die wenigen Flüssigkeiten können bezüglich ihrer Brechungsquotienten ohne große Mühe unter Kontrolle gehalten werden, außerdem liegen die Siedepunkte der Komponenten der einzelnen Gemische so nahe aneinander, daß sich eine Fraktionierung während der Dauer einer Bestimmung nicht bemerkbar macht. Für die Untersuchung besonders stark brechender Stoffe empfiehlt der Genannte die Lösungen von H. E. Merwin[265] (Methylenjodid + $As_2S_3$ + S + $SnJ_4$ : 1·79 bis 2·05; Schmelzen von S + Se : 2·05 bis 2·75), nachdem eine Lösung von $HgJ_2$ in Anilin mit der Refraktion

schr. d. Mineral. Kryst. u. Petrogr. 7, 3 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 906. Hiezu sehe man Fred. E. Wright, Journ. of the Washington Acad. of Sciences 5, 101 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1082: Ueber die genaue Bestimmung d. Refraktion nach der Einbettungsmethode mittels des petrographischen Mikroskops. — Ledoux, Bull. Soc. franc. Minéral. 40, 119 (1917); Chem. Zentralbl. 1919, II, 468, bestimmt die Hauptbrechungsindices anisotroper Platten durch Messung des Gangunterschiedes an der zwischen gekreuzten Nikols in einem bekannten Winkel gegen den einfallenden Strahl geneigten Platte. — Endlich sei erwähnt, daß Konier, Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 200 (1921), die Herstellung einer Natriumlichtlampe durch einige kleine Aenderungen an der Zeißschen Mikroskopier-(Gas-) Glühlampe beschreibt.

[265] Journ. of the Washington Acad. of Sciences 3, 35 (1913) und Americ. Journ. of Science 34, 42 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 747.

2·2 nicht darstellbar ist, Lösungen von S in Methylenjodid, wie konzentrierte Rohrbachsche Lösung nicht mehr als $n = 1{\cdot}79$ zu erreichen gestatten und die von C. Pulfrich angegebenen Lösungen von P in $CS_2$ oder Methylenjodid zu rasch verdunsten und überdies recht unangenehme Eigenschaften aufweisen. P. Gaubert[266] macht von der Eigenschaft der Flüssigkeiten Gebrauch, die Refraktion mit der Temperatur im stärkeren Ausmaß zu ändern, als dies feste Körper tun. Er bettet also den Kristall- oder Mineralsplitter in eine Flüssigkeit ein, die einen etwas höheren Brechungsexponenten besitzt, und erhöht dann die Temperatur (mit einer besonderen Heizvorrichtung für den Objekttisch), bis die Gleichheit der Refraktion von fester Substanz und Einbettungsflüssigkeit festgestellt werden kann. Ist der Temperaturkoeffizient des Brechungsvermögens für die Einbettungsflüssigkeit bekannt, so ist man derart imstande, die Intervalle in der Refraktion zwischen den einzelnen Einbettungsflüssigkeiten einer Reihe zu überbrücken.

Zur Bestimmung der Refraktion von Flüssigkeiten mittels des Einbettungsverfahrens hat A. Möhring[267] eine mikroskopische Kammer angegeben, die von der Firma Zeiß hergestellt wird. Die Vorrichtung besteht aus zwei aufeinander gekitteten Objektträgern, von denen der obere eine kreisförmige Bohrung besitzt. Am Boden der so erhaltenen Kammer liegt eine Skala, deren Teilstriche zur Hälfte von einem kleinen, parallel zur Skala liegenden Glasprisma bedeckt sind. Dieses ist aus zwei Keilen zusammengesetzt, deren einer die Refraktion 1·47, der andere die Refraktion 1·91 besitzt. Das Brechungsvermögen des Doppelkeiles nimmt mithin, in der Längsrichtung weiterschreitend, alle Werte zwischen 1·47 und 1·91 an. Beim Einbringen einer Flüssigkeit in die Kammer wird von der Skala nur jener Teilstrich zur Gänze scharf einstellbar

[266] Bull. Soc. franc. Minéral. 45, 89 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, IV, 380. Ueber die Aenderung der Refraktion der Kieselsäure in verschiedenen Mineralien durch Einwirkung von Hitze sehe man Robson, Journ Americ. Ceram. Soc. 5, 670 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, II, 178

[267] Wissensch. u. Industrie 2, 17; Chem. Zentralbl. 1923, II, 603. Eine ausführl. Beschreibg. u. Abbildg. findet man auch in dem nächstens erscheinenden Beitrag in den aorg. A. M. — A. Köhler, Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 177 (1921) schreibt über die Verwendung der Einbettungsmethode z. Kontrolle d. Refraktion v. Immersionsflüssigkeiten. — Schließlich sei verwiesen auf Fred. E. Wright, Journ. of the Washington Acad. of Sciences 4, 269 (1914); Chem. Zentralbl. 1916, II, 974: Bestimmung der Refraktion von Flüssigkeitstropfen mittels des Mikroskops, bzw. mit dem Kristallrefraktometer v. Pulfrich.

sein, dessen eine Hälfte unter jener Stelle des Doppelkeiles liegt, die dasselbe Brechungsvermögen wie die Flüssigkeit besitzt. Mit Flüssigkeiten bekannter Refraktion kann die Skala empirisch geeicht werden. Zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Stoffe bringt man ihre Konturen in der Möhringschen Zelle durch Anwendung eines beliebigen Flussigkeitsgemisches (das eventuell auch erst in der Kammer durch allmählichen Zusatz der einzelnen Komponenten auf die richtige Refraktion gebracht wird) zum Verschwinden, worauf, wie oben beschrieben, die Refraktion der Flüssigkeit (= jener der festen Substanz) bestimmt wird.

Zur Bestimmung der Refraktion kleiner Flüssigkeitsmengen wird man sich auch mit Vorteil des Prinzips der Methode des Herzogs von Chaulnes[268] (zur Bestimmung der Refraktion planparalleler Platten) bedienen. Erforderlich ist am Mikroskop eine Feineinstellung mittels Mikrometerschraube und eine Vorrichtung (Kammer), in der die Flüssigkeit zu einer planparallelen Schicht ausgebreitet werden kann. Die Herstellung einer solchen Kammer von 1 mm Durchmesser und 1 bis 2 mm Höhe[269] beschreibt G. Blunck.[270] Sehr bequem scheint die Arbeitsweise von Chamot-Wright,[271] bei der die Zelle mit Flüssigkeiten verschiedener, bekannter Refraktion geeicht wird, wodurch die Bestimmung der Tiefe der Zelle, der Dicke des Deckglases und des wirklichen Wertes eines Teilstrichs der Mikrometerschraube der Feineinstellung überflüssig wird. Man geht etwa derart vor, daß man zunächst bei leerer Kammer auf eine Marke auf ihrem Grunde bei auf Null gestelltem Feintrieb mit dem Grobtrieb scharf einstellt, die Zelle mit der betreffenden Flüssigkeit füllt und den Mikroskoptubus nun mit der Mikrometerschraube hebt, bis das Bild der Marke wiederum scharf erscheint. Die die Hebung des Tubus angebenden Mikrometerablesungen werden auf Millimeterpapier als Abscissen, die Refraktionen der zugehörigen Flüssigkeiten als Ordinaten eingetragen und mit Hilfe der durch die erhaltenen Punkte gezogenen Kurve ist jetzt die Refraktion einer beliebigen Flüssigkeit ohneweiters zu ermitteln. Zur Eichung verwende man wenigstens fünf

[268] Etwa Kohlrausch-Scholl, kleiner Leitfaden der praktischen Physik 139 (Leipzig u. Berlin 1919).

[269] Chamot, Ch. M. 239, empfiehlt der Kammer einen Durchmesser von mindestens der doppelten Höhe zu geben.

[270] Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 140 (1920).

[271] Ch. M. 241.

Flüssigkeiten (von Wasser angefangen bis zu Methylenjodid, entsprechend dem Refraktionsinlervall 1·333 bis 1·76). In der Ausführungsform von Chamot, der auf eine mittels des Abbe-Kondensors in der Bodenfläche der Zelle abgebildete Netzteilung einstellt, gibt das Verfahren den Brechungsindex bis zur dritten Dezimale.

Die Refraktion eines kleinen Tropfens läßt sich übrigens mit dem Zeißschen Eintauchrefraktometer[272] unter Anwendung des F. Pregl schen Hilfsprismas[273] und der Blendvorrichtung von Pulfrich[274] rasch und leicht auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau ermitteln. Bei anderen Refraktometertypen werden größere Tropfen benötigt. Ein Refraktometer, das jeder Institutsmechaniker leicht herstellen können wird, beschreiben W. A. M. Smart und F. A. Hocking.[275] Auch dieses Refraktometer benötigt nur einen Tropfen Flüssigkeit; die Genauigkeit, mit der das Instrumentchen arbeitet, geht aus dem mir zugänglichen Referat nicht hervor, dürfte aber voraussichtlich auf nicht mehr als höchstens einige Einheiten der dritten Dezimale zu veranschlagen sein. — P. Hirsch und F. Löwe[276] haben ferner eine Einrichtung getroffen, die 5-mm-Kammer des Zeißschen Interferometers durch Einschieben einer planparallelen Glasplatte in eine 1-mm-Kammer umzuwandeln, zu deren Füllung 0·1 bis 0·2 cm³ Flüssigkeit ausreichen. Die Genauigkeit der Refraktionsbestimmung mit der 1-mm-Kammer ist noch immer drei- bis viermal größer als mit dem Eintauchrefraktometer.

### Polarisationseinrichtungen, Doppelbrechung, flüssige Kristalle:

S. Becher[277] weist auf den Astigmatismus der Nicolschen Prismen hin und gibt zur Beseitigung seiner Wirkung eine Vor-

[272] Eine ausführliche Besprechung der bei der Arbeit mit dem Refraktometer auftretenden Fehlerquellen bringt E. Kupelwieser, Biochem. Ztschr. 131, 413 (1922).

[273] Fermentforschung 2, 63 (1917).

[274] Zeißsche Druckschrift „Meß 165", S. 15.

[275] Pharmaceutical Journ. 106, 286; Abbildung auch im Chem. Zentralblatt 1921, IV, 223.

[276] Fermentforschung 3, 311. — Ferner F. Löwe, Chem. Ztg. 45, 405.

[277] Ann. d. Physik (4) 47, 285 (1915). — Man sehe das Sammelreferat v. W. J. Schmidt, Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 1 (1920), „vom Polarisationsmikroskop und seiner Anwendung", das eine Würdigung der Arbeit

richtung an, die zu den in den Mikroskoptuben eingeschalteten Analysatoren zu benützen ist. Ein mit Polarisationsvorrichtung versehenes binokulares Mikroskop beschreibt R. Schmehlik;[278] bezüglich der Herstellung einfacher Ersätze für Polarisator und Analysator sei auf F. Emichs Praktikum[279] verwiesen; A. Köhler[280] gibt ein Glimmerplättchen Grau I. Ordnung zur Untersuchung sehr schwach doppelbrechender Präparate an. Besonders hervorzuheben wäre, daß es A. Ehringhaus[281] gelungen ist, mit Hilfe einer einfachen Blendvorrichtung (zu beziehen von R. Winkel, Göttingen) die Axenbilder von Kristallen bis herunter zu 20 μ Durchmesser störungsfrei und in guter Schärfe zu erhalten. Ueber Lichtfilter für die Benützung künstlichen Lichtes beim Arbeiten mit dem Polarisationsmikroskop sehe man M. Berek.[282] — Von Untersuchungen mit Hilfe des Polarisationsmikroskops seien die Studien von R. Groß und H. Möller[283] über die Ausbildung von in geraden und krummen röhrenförmigen Hohlräumen wachsenden Kristallen genannt. Die Autoren finden bei Versuchen mit unterkühlten Salolschmelzen, daß sich die Hauptwachstumsrichtung in der Richtung der Röhrenaxe ausbildet. Als besonders bemerkenswert seien die Arbeiten von H. Ambronn[284] über Stäbchendoppelbrechung

---

von Becher enthält, die von M. Berek, Zentralbl. f. Min. usw. 1919, 218, 247, 275, vertieft und erweitert wurde. — F. P. Liesegang, Ztschr. wiss. Mikroskop. 35, 106, beschreibt eine Anordnung zur Demonstration des Astigmatismus der Nicols mit dem Projektionsapparat.

[278] Ztschr. wiss. Mikroskop. 37, 136 (1920).

[279] S. 169. — S. a. S. Becher, Zool. Anz. 44, 122 (1914): Ueber eine auf die Struktur des Echinodermenskeletts gegründete Methode zur Herstellung von polarisiertem Licht.

[280] Ztschr. wiss. Mikroskop. 38, 29 (1921).

[281] Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1919, 155; Chem. Zentralbl. 1919, IV, 308.

[282] Zentralbl. f. Min. u. Geol. 1921, 505; Chem. Zentr. 1921, IV, 977.

[283] Ztschr. f. Physik 19, 375 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 610. — Man sehe auch D. B. u. G. B. Deodhar, Physical Review (2) 22, 405 (1923); Chem. Zentralbl. 1924, I, 2070: Ueber Polarisationseffekte an Häutchen gewisser geschmolzener Salze.

[284] Koll. Ztschr. 18, 90 u. 20, 173; Chem. Zentralbl. 1916, II, 213 u. 1917, II, 356. Ferner Nchr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1919, 299; Chem. Zentralbl. 1920, I, 145, u. Ztschr. wiss. Mikroskop. 32, 43 (1915). — In diesem Zusammenhang könnten noch die Studien von Lord Rayleigh über irisierende Farben (an Kaliumchlorat, Perlmutter, Labradorfeldspat und Käfern) er-

hervorgehoben. Dießelhorst und Freundlich[285] fanden, daß sich fließendes Vanadinpentoxydsol wie ein optisch einaxiger Kristall verhält. O. Lehmann[286] faßt in einer Schrift, betitelt „Die Hauptsätze der Lehre von den flüssigen Kristallen", die Ergebnisse seiner zahlreichen Untersuchungen über dieses Thema zusammen. Hingewiesen sei auf die Besprechung des Einflusses fremder Beimengungen, welche die Polarisationsebenen und die Absorptionsrichtungen zu drehen und Dichroismus hervorzurufen vermögen. Mit der Theorie des kristallin-flüssigen Zustandes beschäftigen sich unter anderen die Veröffentlichungen von M. Born,[287] P. Gaubert,[288] Grandjean,[289] Friedel und Royer[290] und W. Voigt.[291] Des ferneren möchte ich nur noch eine Arbeit von P. Gaubert[292] über die künstliche Färbung flüssiger Kristalle hervorheben.

J. W. Mc. Bain[293] weist darauf hin, daß flüssige Kristalle mit Röntgenstrahlen keine Gitterspektren geben, und daß die Friedelsche Einteilung in nematische und snegmatische flüssige

---

wähnt werden: Proc. Royal Soc. London, Serie A, 102, 668 u. 674; 103, 34, u. 233; Chem. Zentralbl. 1923, I, 1553, u. 1924, I, 2230.

[285] Physik. Ztschr. 16, 419 (1915).

[286] Daselbst 19, 73, 88 (1918). Eine Zusammenstellung gibt auch W. Voigt, ebendaselbst 17, 76, 128, 152; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1215.

[287] Sitzber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1916, 614; Chem. Zentralbl. 1916, II, 366.

[288] Compt. rend. 162, 764, u. 177, 698; Chem. Zentralbl. 1916, II, 466, u. 1924, I, 2062. Derselbe über fl. Krist. von Agaricinsäure: Compt. rend. 168, 277; Chem. Zentralbl. 1920, I, 69; über Anisal-p-Amidoazotoluol: Compt. rend. 176, 907; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2062.

[289] Compt. rend. 172, 71; Chem. Zentralbl. 1921, III, 837.

[290] Compt. rend. 173, 1320, u. 174, 1523, 1607; Chem. Zentralbl. 1922, I, 906, u. 1923, III, 282, 282. — G. Friedel, Ann. de Physique [9] 18, 273. Compt. rend. 176, 475; beide Chem. Zentralbl. 1924, I, 2060. — De Broglie u. Friedel: Compt. rend. 176, 738; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2062: Ueber Beugung der X-Strahlen durch smektische Stoffe.

[291] Ann. d. Physik [4] 50, 222, u. Physik. Ztschr. 17, 305; Chem. Zentralbl. 1916, II, 299 u. 537.

[292] Compt. rend. 167, 1073; Chem. Zentralbl. 1920, I, 82. — Hier sei noch verwiesen auf: O. Lehmann, Ann. d. Physik [4] 48, 725; Chem. Zentralbl. 1916, I, 451; Struktur schleimig. krist. Flüss. u. H. Sandqvist, Ber. 48, 1054: Ueber die Lösung von 10-Brom-phenanthren-3-oder-6-sulfonsäure in Wasser.

[293] Nature 113, 534; Chem. Zentralbl. 1924, I, 2855.

Kristalle unzulässig sei, weil sie nur das Verhalten im polarisierten Licht berücksichtigt.

**Besondere Methoden:**

Ueber Mikroradiographie mit ganz einfachen Mitteln nach P. Gauby schreibt Metzner.[294] Die Röntgenaufnahmen der kleinen Objekte werden in der üblichen Weise (40 mal) vergrößert.

F. Paneth[295] berichtet über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver (z. B. $PbSO_4$), die darauf beruht, daß man die Oberflächenschicht des Adsorbens mit den Molekülen der Lösung eines radioaktiven Isotopen (z. B. Thorium B) sich ins Gleichgewicht setzen läßt und hierauf die Abnahme der Aktivität der Lösung und die Menge des von der Lösung aufgenommenen Adsorbens bestimmt. Bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen finden F. Paneth und W. Vorwerk[296] in Uebereinstimmung mit den Befunden von I. Langmuir,[297] daß die Bindung in monomolekularer Schicht erfolgt. Radioaktiver Indikatoren bedient man sich nach F. Paneth[298] auch mit Vorteil zur Bestimmung der Löslichkeit, zum Nachweis der elektrolytischen Dissoziation, bei der elektrolytischen Abscheidung geringer Mengen von Metallen, bei präparativen Arbeiten und auch bei technischen Untersuchungen (Prüfung gummierter Stoffe auf Gasdichtigkeit).

---

[294] Mikrokosmos 11, H. 1 u. 2 (1917/18).

[295] Ztschr. Elektrochem. 28, 113 (1922). — Horovitz u. Paneth, Ztschr. physik. Chem. 89, 513 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 62. — Paneth u. Vorwerk, Ztschr. physik. Chem. 101, 445. — E. Ebler u. van Rhyn, Ber. 54, 2896; Chem. Zentralbl. 1922, I, 529, kommen bei Absorptionsversuchen mit Radiumpräparaten zu dem Schluß, daß die Adsorptionswirkung der Kohle auf chem. Reaktion des adsorbierten Stoffes mit den Verunreinigungen der Kohle beruhe, welch letztere gewissermaßen nur als Gerüstmaterial dient.

[296] Ztschr. physik. Chem. 101, 480.

[297] Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).

[298] Ztschr. angew. Chem. 35, 549 (1922).

Eigentümer, Herausgeber u. verantw. Redakteur: Ing. Jacob HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Buchdruckerei und Zeitungsverlag G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21